

# **TEKNILLINEN KORKEAKOULU**

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto

Puunjalostustekniikan laitos

Auni Donner

## **Kloorifenolipitoisen maan saneeraus**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi  
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 19.12.1995

**Työn valvoja :**

Dos. Pertti Hynninen

**Työn ohjaajat :**

FT Assi Weber

MMT Armi Temmes

**Tekijä:** Auni Donner**Työn nimi:** Kloorifenolipitoisen maan saneeraus**Päivämäärä:** 19.12.1995**Sivumäärä:** 105**Osasto:** Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto**Laitos:** Puunjalostustekniikan laitos**Professuuri:** Puu-23.a Ympäristönsuojelutekniikka**Työn valvoja:**

Dosentti Pertti Hynninen

**Työn ohjaajat:**

FT Assi Weber, MMT Armi Temmes

Sinistymänsuoja-aineiden normaali käyttö kastelumenetelmän yhteydessä sekä tapahtuneet onnettomuudet saastuttivat maaperän ja pohjavedet pahoin useilla saha-alueilla. Ky-5 oli käytetyin puunsuoja-aine Suomessa, ollen sekä tehokas että edullinen. Se sisälsi kloorifenoleja sekä epäpuhtautena polykloorattuja dibentso-p-dioksiineja (PCDD) ja dibentsofuraaneja (PCDF). Nämä yhdisteet ovat myrkyllisiä ja erittäin pysyviä ympäristössä. Dioksiinit ja furaanit ovat kemiallisesti ja fysikaalisesti stabiileja ja melkein liukenemattomia veteen.

Kolhon entisen saha-alueen maaperän kloorifenoli-, dioksiini- ja furaanipitoisuus kartoitettiin. Analyysitulosten tarkastelu osoitti, että alue on erittäin pahoin saastunut. Alueelta löytyi kuitenkin vain pieniä määriä kaikkein myrkyllisimpiä PCDD/F-yhdisteitä. Aikaisempien toimintojen yhteydessä maan pintakerros rikkoutui, jolloin yleensä maan ylimpiin orgaanisiin kerroksiin sitoutuneet PCDD/F-yhdisteet sekoittuivat alempiin kerroksiin. Tutkitut yhdisteet olivat kulkeutuneet eri puolilla aluetta eri tavoin myös kallion rikkonaisuuden vuoksi, minkä johdosta alueen dioksiiniprofiili oli poikkeuksellinen.

Kartoituksen perusteella Kolhon saha-alueen saastuneet maat kaivettiin erilleen. Saastuneiden maamassojen määrät arvioitiin. Eri käsittelymenetelmiä tutkittaessa tavoitteena oli arvioida niiden sopivuus Kolhon olosuhteisiin.

Kompostointi on tehokas ja edullinen menetelmä hajotettaessa kloorifenoleilla saastunutta maata biologisesti, mutta se ei sovellu dioksiineille ja furaaneille. Siksi kloorifenoliyhdisteitä sisältävät maamassat käsitellään eri tavalla kuin dioksiini- ja furaaniryhdyhdisteitä sisältävät maat. Stabilointia betoniin on aiemmin käytetty saastuneiden maiden kunnostusmenetelmänä, mutta nykyisen tietämyksen mukaan se ei ole suositeltava eristysmenetelmä orgaanisille yhdisteille. Polttaminen Ekokem Oy:ssä on tällä hetkellä varmin dioksiini- ja furaanipitoisten maamassojen käsittelymenetelmä. Maamassoja poltettaessa käsittelykustannukset ovat kuitenkin korkeat. Superkriittinen hiilidioksiduutto on mahdollisesti eräs tulevaisuuden puhdistusmenetelmistä.

Maaperän saastumisesta aiheutuvat haitat voidaan poistaa puhdistamalla saastunut alue siten, ettei maaperästä enää aiheudu terveys- tai ympäristöhaittoja. Kunnostukselle asetettavista raja-arvoista sekä kunnostusmenetelmistä päättää lupaviranomainen tapauskohtaisen harkinnan perusteella.



**Author:** Auni Donner**Name of the thesis:** Remediation of chlorophenol containing soil**Date:** 19.12.1995**Number of pages:** 105**Faculty:** Faculty of Process Engineering and Materials Science**Department:** Department of Forest Industry**Professorship:** Puu-23.a Environmental Protection Technology**Supervisor:**

Docent Pertti Hynninen

**Instructors:**

FT Assi Weber, MMT Armi Temmes

The use of fungicides for wood preservation during normal operation and accidents has caused serious contamination of soil and groundwaters at several sawmills. Ky-5 has been the most used wood preservative in Finland, being both effective and inexpensive. It contains chlorophenols and some impurities, such as polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs). All of these are toxic and very persistent in the environment. PCDDs and PCDFs are chemically and physically stable and almost insoluble in water.

The former Kolho sawmill area was investigated in order to find out the concentration of CPs, PCDDs and PCDFs in the soil. Evaluation of the data showed that the sawmill area was extremely contaminated. However only small amounts of the most toxic PCDD/Fs were found. Due to the earlier activity at the site the top soil layers were disrupted and the PCDD/Fs, usually banded to the organic layer, was mixed in to the lower layers. All compounds had also migrated in different ways in different parts of the area because of the crevices in the rock, leading to exceptional dioxin profiles at this site.

Based on the site investigation the contaminated soil at Kolho sawmill was separated by digging. The volumes of contaminated soil were evaluated. A review of the remediation options was carried out in order to select the most suitable solution for the Kolho site.

Composting is an inexpensive and a highly effective bioremediation method for soil contaminated with chlorophenol, but it is not suitable for dioxins and furans. Therefore soil that contains chlorophenols is differently treated than soil containing dioxins and furans. Stabilization in concrete has earlier been used as a treatment method of contaminated soil, but it is not a recommended method for organic compounds anymore. Incineration at Ekokem Oy is at this moment the most confident treatment method for PCDDs and PCDFs, but the treatment expenses are high. Supercritical carbon dioxide extraction might be one of the treatment methods in the future.

Damage due to soil contamination can be eliminated by cleaning the polluted area so that the use of the land does endanger neither health nor the environment any longer. The limit values and the methods to be set for the restoration are decided case-by-case by the permit granting authority.

## ESIPUHE

Tämän diplomityön aihe liittyy Metsä-Serla Oy:n tutkimusosaston ja Metsäliitto-Yhtymän (Metsämannut Oy) maankäyttöosaston yhteistyönä tehtävään Kolhon entisen saha-alueen saneeraukseen sekä laajemmin Metsä-Serla Oy:n lopetettujen toimipaikkojen ympäristönsuojelutoimiin.

Työn valvojana on toiminut Pertti Hynninen TKK:sta. Työn ohjaajina Assi Weber sekä Armi Temmes Metsä-Serla Oy:n tutkimusosastolta. Markku Alkula Metsämannut Oy:stä hoiti käytännön järjestelyjä Kolhossa. Tahdon osittaa heille kaikille lämpimät kiitokset saamastani avusta. Haluan myös kiittää kaikkia Metsä-Serla Oy:n tutkimusosaston työntekijöitä, jotka tavalla tai toisella ovat auttaneet minua tämän työn tekemisessä.

Lisäksi haluan kiittää vanhempiani, Aria ja Asmoa sekä erityisesti Jania heidän antamastaan tuesta työn eri vaiheissa.

Kirkniemessä 4.12.1995



Auni Donner

# SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO.....	1
1.1 Yleistä.....	1
1.2 Työn tavoitteet.....	1

## A SAASTUNEISUUS / SANEERAUSTARVE

2 SAHA-ALUEET.....	2
2.1 Saha-alueiden ympäristöongelmat.....	2
2.2 Ky-5 puunsuoja-aineena.....	5
3 KLOORIFENOLIT.....	7
3.1 Ominaisuudet ja esiintyminen ympäristössä.....	7
3.2 Hajoaminen.....	8
3.3 Biotransformaatio.....	9
3.4 Haihtuminen.....	10
3.5 Ympäristö- ja terveysvaikutukset.....	10
3.6 Analysointi.....	11
4 DIOKSIINIT JA FURAANIT.....	13
4.1 Ominaisuudet ja esiintyminen ympäristössä.....	13
4.2 Hajoaminen.....	15
4.3 Ympäristö- ja terveysvaikutukset.....	16
4.4 Analysointi.....	18
5 KLOORIFENOLIT, DIOKSIINIT JA FURAANIT MAAPERÄSSÄ.....	19
5.1 Käyttäytyminen maaperässä.....	19
5.2 Maaperän saastuneisuuden arviointi.....	25
5.2.1 Jätelaki.....	25
5.2.2 Monikäyttöä osoittava ohjearvo.....	26
5.2.3 Ohjearvosta väljennetty raja-arvo.....	27
5.2.4 Raja-arvoja Hollannissa.....	28
5.2.5 Raja-arvoja Saksassa.....	29



## ***B KUNNOSTUSMENETELMÄT***

6 YLEISTÄ KUNNOSTUSMENETELMISTÄ.....	30
7 KUNNOSTETTAVA MAA SIIRRETÄÄN (ON/OFF SITE).....	31
7.1 Kompostointi.....	31
7.1.1 Olosuhteet aumakompostissa.....	31
7.1.2 Kompostoitumiseen vaikuttavia tekijöitä.....	32
7.1.3 Kloorifenolien hajotus bakteerien avulla.....	36
7.1.4 Kloorifenolien hajotus sienimenetelmällä .....	38
7.2 Stabilointi .....	39
7.1 Terminen käsittely.....	40
8 KUNNOSTETTAVAA MAATA EI SIIRRETÄ (IN SITU).....	43
8.1 Mikrobiologiset menetelmät .....	43
8.2 Uutto .....	45
8.2.1 Uutto ylikriittisellä nesteellä .....	46
8.3 Vitrifikaatio .....	48
8.4 Eristäminen.....	49
8.5 Fotolyysi.....	49
8.6 Säteilytys .....	50
8.7 Kasvillisuuden käyttö .....	50
9 KLOORIFENOLIPITOISTEN POHJAVESIEN KÄSITTELY .....	52
9.1 Yleistä .....	52
9.2 Aktiivihiihluodatus ja aktiivilietelaitos .....	52
9.3 Biologinen puhdistuslaitos .....	54

## **KOKEELLINEN OSA**

10 KOLHON ENTINEN SAHA-ALUE.....	58
10.1 Alueen historia .....	58
10.2 Aiemmat selvitykset .....	60
10.3 Kloorifenoli-, dioksiini- ja furaanipitoisuuden kartoitus .....	64
10.3.1 Näytteenotto .....	64
10.3.2 Analysointi.....	65
10.3.3 Maan kloorifenolipitoisuuden kartoitus .....	66
10.3.4 Kalliopinnan syvyysprofiili ja pohjavesinäytteet.....	66

10.3.5	Saastuneen maa-alueen rajaaminen linjojen avulla.....	67
10.3.6	Maan dioksiini- ja furaanipitoisuuden kartoitus.....	70
10.4	Kartoituksen tulokset .....	72
10.5	Analyysitulosten tarkastelu .....	79
10.5.1	Kloorifenolipitoisuuden analysointi kahdessa eri .....	
	laboratoriossa.....	79
10.5.2	Kokoomanäytteet .....	80
10.5.3	Kloorifenoli-, dioksiini - ja furaanipitoisuuden korrelaatio .....	80
10.5.4	Yhdisteiden kulkeutuminen .....	82
10.5.5	Näytteissä ja Ky-5:ssä olevien yhdisteiden osuudet.....	82
10.5.6	Saastuneisuusaste ja raja-arvot.....	87
10.6	Alueella suoritettut toimenpiteet.....	88
10.6.1	Maamassojen kaivaminen.....	88
10.6.2	Toimenpiteet kaivamisen jälkeen .....	89
10.7	Jatkotoimenpide-ehdotukset.....	94
10.7.1	Kompostointi.....	95
10.7.2	Poltto Ekokem Oy:ssä .....	96
10.7.3	Muut menetelmät.....	96
11	YHTEENVETO .....	98
	LÄHDELUETTELO .....	101

## KUVAT

<b>Kuva 1.</b> Sahan prosessikaavio.....	4
<b>Kuva 2.</b> Pentakloorifenolin, 2,3,4,6-tetrakloorifenolin ja 2,4,6-trikloorifenolin rakenteet.....	7
<b>Kuva 4.</b> Polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien, polykloorattujen dibentso-furaanien sekä 2,3,7,8-TCDD:n rakenteet.....	13
<b>Kuva 5.</b> Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma.....	22
<b>Kuva 6.</b> Pentakloorifenolin, dioksiini- ja furaani-yhdisteiden pitoisuudet maassa .....	23
<b>Kuva 7.</b> Maaperässä olevien CP- ja PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma kastelualtaiden läheisyydessä.....	24
<b>Kuva 8.</b> Maaperässä olevien PCP:n ja PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma kastelualtaiden läheisyydessä.....	25
<b>Kuva 9.</b> PCDD/F yhdisteiden polton yhteydessä syntyvät materiaalivirrat.....	41
<b>Kuva 10.</b> Mikrobiologinen in situ -kunnostus .....	44
<b>Kuva 11.</b> Uuttolaitteisto käytettäessä ylikriittistä CO <sub>2</sub> :ta .....	47
<b>Kuva 12.</b> Aktiivihiilisuodatuksen ja aktiivilietelaitoksen käyttö pohjaveden puhdistuksessa .....	53
<b>Kuva 13.</b> Kloorifenoleilla saastuneen pohjaveden biologinen puhdistuslaitteisto.....	55
<b>Kuva 14.</b> Kolhon saha-alue.....	59
<b>Kuva 15.</b> Vuosina 1993 ja 1994 otetut näytteet.....	62
<b>Kuva 16.</b> Kairauspisteet.....	67
<b>Kuva 17.</b> Linjojen syvyysprofiilit .....	69
<b>Kuva 18.</b> Kloorifenolien ja dioksiinien esiintyminen .....	71
<b>Kuva 19.</b> Kloorifenoliyhdisteiden ja PCP:n pitoisuudet sekä PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet ja niiden N-TEQ-arvot .....	81
<b>Kuva 20.</b> Kloorifenoliyhdisteiden prosenttiosuudet analysoiduissa näytteissä.....	83
<b>Kuva 21.</b> PCP:n ja 2,3,4,6-TeCP:n prosenttiosuudet, PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet sekä pitoisuuksien N-TEQ-arvot.....	85
<b>Kuva 22.</b> Pintamaakerrosten kaivaminen.....	88
<b>Kuva 23.</b> Kolhon saha-alueelta kaivetut maamassat.....	90
<b>Kuva 24.</b> Puhdistettu kalliopinta entisen kastelualtaan kohdalla .....	91
<b>Kuva 25.</b> Kallionkoloihin kertynyttä sadevettä .....	91



<b>Kuva 26.</b> Jatkotoimenpide-ehdotukset Kolhon saha-alueella .....	93
---	----

## TAULUKOT

<b>Taulukko 1.</b> Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet analysoidussa Ky-5-erässä.....	5
<b>Taulukko 2.</b> Dioksiini- ja furaaniyhdisteiden pitoisuudet analysoidussa Ky-5-erässä.....	6
<b>Taulukko 3.</b> Kloorifenolien kloorautumisasteen vaikutus toksisuusekvivalentti-kertoimeen .....	11
<b>Taulukko 4.</b> Toksisuusekvivalenttikertoimet dioksiineille ja furaaneilla .....	17
<b>Taulukko 5.</b> Saasteiden käyttäytymiseen vaikuttavat luonnolliset tekijät.....	19
<b>Taulukko 6.</b> Kloorifenolien ja dioksiinin vesiliukoisuus .....	20
<b>Taulukko 7.</b> CP- ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet saha-alueen maaperässä .....	23
<b>Taulukko 8.</b> Maan saastuneisuuden arvioinnissa käytettävät arvot .....	27
<b>Taulukko 9.</b> Raja-arvot maan saastumiselle Hollannissa.....	28
<b>Taulukko 10.</b> Saksassa ehdotettu luokitus PCDD/F-pitoiselle maalle .....	29
<b>Taulukko 11.</b> Organismien selviytymisstrategiat.....	33
<b>Taulukko 12.</b> Kloorifenolipitoisuus kompostiaumoissa.....	36
<b>Taulukko 13.</b> Kloorifenolipitoisen maan kompostoinnin tuloksia .....	36
<b>Taulukko 14.</b> Rauma-Repola Oy:n Lahden sahan kompostiaumojen kloorifenolipitoisuudet.....	38
<b>Taulukko 15.</b> Kloorifenolipitoisen veden leijupetikäsittely 7,5 °C:een lämpötilassa 5 tunnin käsittelyviipymällä .....	56
<b>Taulukko 16.</b> Kloorifenolipitoisuudet 24.2.1993 otetuissa näytteissä .....	60
<b>Taulukko 17.</b> Kloorifenolipitoisuudet 21.6.1993 otetuissa näytteissä .....	60
<b>Taulukko 18.</b> Kloorifenolipitoisuudet 2.9.1993 ja 16.6.1994 otetuissa näytteissä....	63
<b>Taulukko 19.</b> Kloorifenolipitoisuudet 10.5.1995 otetuissa näytteissä .....	72
<b>Taulukko 20.</b> Kloorifenolipitoisuudet linjoilta 8-13.6.1995 otetuissa näytteissä .....	73
<b>Taulukko 21.</b> Linjoilta otettujen näytteiden kokonaiskloorifenolipitoisuudet sekä näyteenottopisteiden maakerrosten syvyydet ja maalajit.....	74
<b>Taulukko 22.</b> Rinnakkaiset analyysitulokset taulukon 23 näytteille I-V .....	75
<b>Taulukko 23.</b> Saastuneimpien alueiden kloorifenolipitoisuudet sekä yhdisteiden raja-arvot.....	75
<b>Taulukko 24.</b> Kasoista otettujen kokoomanäytteiden kloorifenolipitoisuudet.....	75
<b>Taulukko 25.</b> PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet .....	76

<b>Taulukko 26.</b>	PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuksille lasketut N-TEF-arvot.....	76
<b>Taulukko 27.</b>	Kloorifenolipitoisuudet 2.8.1995 ja 22.8.1995 otetuissa näytteissä....	77
<b>Taulukko 28.</b>	Kloorifenolipitoisuudet 25.9.1995 otetuissa näytteissä .....	77
<b>Taulukko 29.</b>	Linjoilta otettujen vesinäytteiden kloorifenolipitoisuudet .....	78
<b>Taulukko 30.</b>	Varastoidun sadeveden kloorifenolipitoisuus .....	78
<b>Taulukko 31.</b>	Kloorifenolipitoisuuden analysointi kahdessa eri laboratoriossa .....	79
<b>Taulukko 32.</b>	PCDD/F- ja CP-yhdisteiden pitoisuudet .....	81
<b>Taulukko 33.</b>	Kloorifenoliyhdisteiden prosenttiosuudet saastuneimmilta alueilta otetuissa näytteissä sekä Ky-5:ssä .....	84
<b>Taulukko 34.</b>	PCDD/F-yhdisteiden prosenttiosuudet saastuneimmilta alueilta otetuissa näytteissä sekä Ky-5:ssä .....	86
<b>Taulukko 35.</b>	Alueen saastuneisuusasteen luokittelu .....	87

## LYHENNELUETTELO

CP	kloorifenoli
2,4-DCP	2,4-dikloorifenoli
2,4,6-TCP	2,4,6-trikloorifenoli
2,3,4,6-TeCP	2,3,4,6-tetrakloorifenoli
PCP	pentakloorifenoli
PCDD	polykloorattu dibentso-p-dioksiini
PCDF	polykloorattu dibentsofuraani
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiini
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-tetraklooridibentsofuraani
2,3,4,7,8-PeCDD	2,3,4,7,8-pentaklooridibentso-p-dioksiini
2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-pentaklooridibentsofuraani
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-heksaklooridibentso-p-dioksiini
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-heksaklooridibentsofuraani
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-heptaklooridibentso-p-dioksiini
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-heptaklooridibentsofuraani
OCDD	oktaklooridibentso-p-dioksiini
OCDF	oktaklooridibentsofuraani
PCDPE	polykloorattu difenyylietteri
PCA	pentakloorianisoli
PCB	polyklooribifenyyli
LD <sub>50</sub> -arvo	(Lethal Dosis) annos, joka tappaa suun kautta saatuna puolet koe-elioistä
TEF-kerroin	Toxic Equivalent Factor, toksisuusekvivalenttikerroin
TDI-arvo	Tolerable Daily Intake, sallittu päivittäinen annos
TWI-arvo	Tolerable Weekly Intake, sallittu viikottainen annos
SFE	Supercritical Fluid Extraction, ylikriittinen neste uutto



# 1 JOHDANTO

## 1.1 Yleistä

Teollisuus tuottaa ympäristölle vieraita aineita, joiden haitallisuus ilmenee usein vasta jälkeenkäin. Sahoilla käytettyjen sinistymänsuoja-aineiden aiheuttamat ympäristöhaitat ovat tulleet yleiseen tietoisuuteen vasta 1980-luvulla. Siihen saakka yhdisteitä oli käytetty vuosikymmenien ajan juurikaan tietämättä niiden käyttöön liittyvistä riskeistä. Kotimainen Ky-5 oli käytetyin sinistymänsuoja-aine. Ky-5:ssä oli tehoaineena kloorifenoliyhdisteet ja epäpuhtautena esiintyy mm. dioksiini- ja furaaniyhdisteitä.

Ky-5:n käyttö sahoilla johti vakaviin maaperän saastumistapauksiin. Saastuneiden maa-alueiden kunnostuksen tavoitteena on poistaa maaperän saastuneisuuden aiheuttama ympäristö- ja terveyshaitta. Saastuneet alueet tulisi kunnostaa parasta käyttökelpoista tekniikkaa käyttäen niin, ettei niiden jälkihoito ja jatkotoimenpiteet jää tulevien sukupolvien hoidettavaksi.

## 1.2 Työn tavoitteet

Työn kirjallisuusosassa selvitetään kloorifenoli-, dioksiini- ja furaani-yhdisteiden ominaisuuksia, niiden ympäristö- ja terveysvaikutuksia, yhdisteiden hajoamista ja esiintymistä ympäristössä sekä käyttäytymistä maaperässä. Työssä selvitetään myös saastuneiden maiden kunnostusmenetelmiä. Tavoitteena on löytää sopivin kloorifenolipitoisten sekä dioksiini- ja furaanipitoisten maamassojen kunnostusmenetelmä. Koska kloorifenolit kulkeutuvat veden mukana ja liukenevat usein pohjaveteen, käsitellään kirjallisuusosan lopussa Suomen olosuhteisiin sopivia kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelymenetelmiä.

Työn kokeellisen osan tavoitteena on Kolhon entisen saha-alueen saneeraussuunnitelman laadinta sekä alueen valmistaminen saneerausta varten. Metsä-Serlassa saha-alueen kloorifenolipitoisuuden kartoitus aloitettiin vuonna 1993 ottamalla maanäytteitä eripuolilta saha-aluetta. Työn aikana kartoitusta jatkettiin ja saastunut alue rajattiin selvittämällä pintamaiden kloorifenolipitoisuudet sekä kloorifenolipitoisuuden syvyysprofiili. Saastuneimpien alueiden dioksiini- ja furaanipitoisuudet analysoitiin. Tarkoituksena oli selvittää käsiteltävien maamassojen määrät sekä niiden saastuneisuus. Saastuneet maat kaivettiin ja siirrettiin kasoihin odottamaan kunnostustoimenpiteitä.

## A SAASTUNEISUUS / SANEERAUSTARVE

### 2 SAHA-ALUEET

#### 2.1 Saha-alueiden ympäristöongelmat

Vuoteen 1992 mennessä on Suomessa kunnostettu 37 maaperän saastumiskohdetta, joista 46 % on sahoja, 19 % teollisuusalueita, 11 % onnettomuuksien aiheuttamia saastumistapauksia ja 3 % kaivoksia (Seppänen 1992). Seuraavan 20 vuoden kuluessa on arvioitu olevan tarpeellista kunnostaa lähes 1200 saastunutta maa-alueita, joista noin 800 on likaantuneita teollisuusalueita. Yli 100:lla saha-alueella on todettu ympäristön saastumistapauksia, näistä 30 on pohjavesialueella. Todennäköisesti saastuneina pidetään noin 300 kohdetta. Toteutuneissa hankkeissa on käsitelty sahojen vahvasti saastunutta maamassaa 650 m<sup>3</sup> sekä lievästi saastunutta 15 000 m<sup>3</sup> (Puolanne ym. 1994).

1930-luvulta alkaneessa sahatavaran lahonsuojauksessa ja sinistymänestossa on ollut käytössä lähinnä **Ky-5** (tehoaineena kloorifenolit), **Kemtox S 10** (tehoaineina tiosyanometyyli-tiobentsotiatsoli ja 2-n-oktyyli-4-isotiatsoliini-3-oni), **Sinesto B** (tehoaineina trimetyyli-kookosammoniumkloridi ja natrium-2-etyyliheksanoaatti) ja **Improsolia** (tehoaineena fluoridihdisteitä) sekä pintasivelyaineina käytetyt **Valtti** ja **Ventti**, joissa molemmissa tehoaineena pentakloorifenoli (Hynninen 1988, Puolanne ym. 1994).

Kosteuden laskiessa puutavarassa alle 100 %:n saavat sinistäjä sienet ja puun pinnalla kasvavat homesienet otollisen kasvualustan. Biologisten vaurioiden syntymisen edellytyksenä on kosteuden lisäksi se, että puun lämpötila on 0-50 °C. Sinistäjä sienillä tarkoitetaan Ascomycetes- ja Deuteromycetes-sieniä, jotka aiheuttavat puutavaraan yleisimmin sinertävän sävyisiä värivikoja. Homesienten puun pinnalle kasvavat itiöt tai konidiot ovat usein voimakkaan värisiä ja voivat aiheuttaa puun pinnan värjäytymistä ruskeaksi, punaiseksi, vihreäksi tai mustaksi (Hynninen 1988).

Ky-5 oli yleisimmin käytetty kotimainen sinistymänsuoja-aine. Ky-5:n normaali käyttö sahoilla kastelumenetelmän yhteydessä on johtanut vakaviin maaperän ja pohjaveden saastumisiin (Kitunen ym. 1987). Yksittäis- tai nippukastelumenetelmä oli suosituin tapa suojata puut sinistäjä- ja homesieniä vastaan.

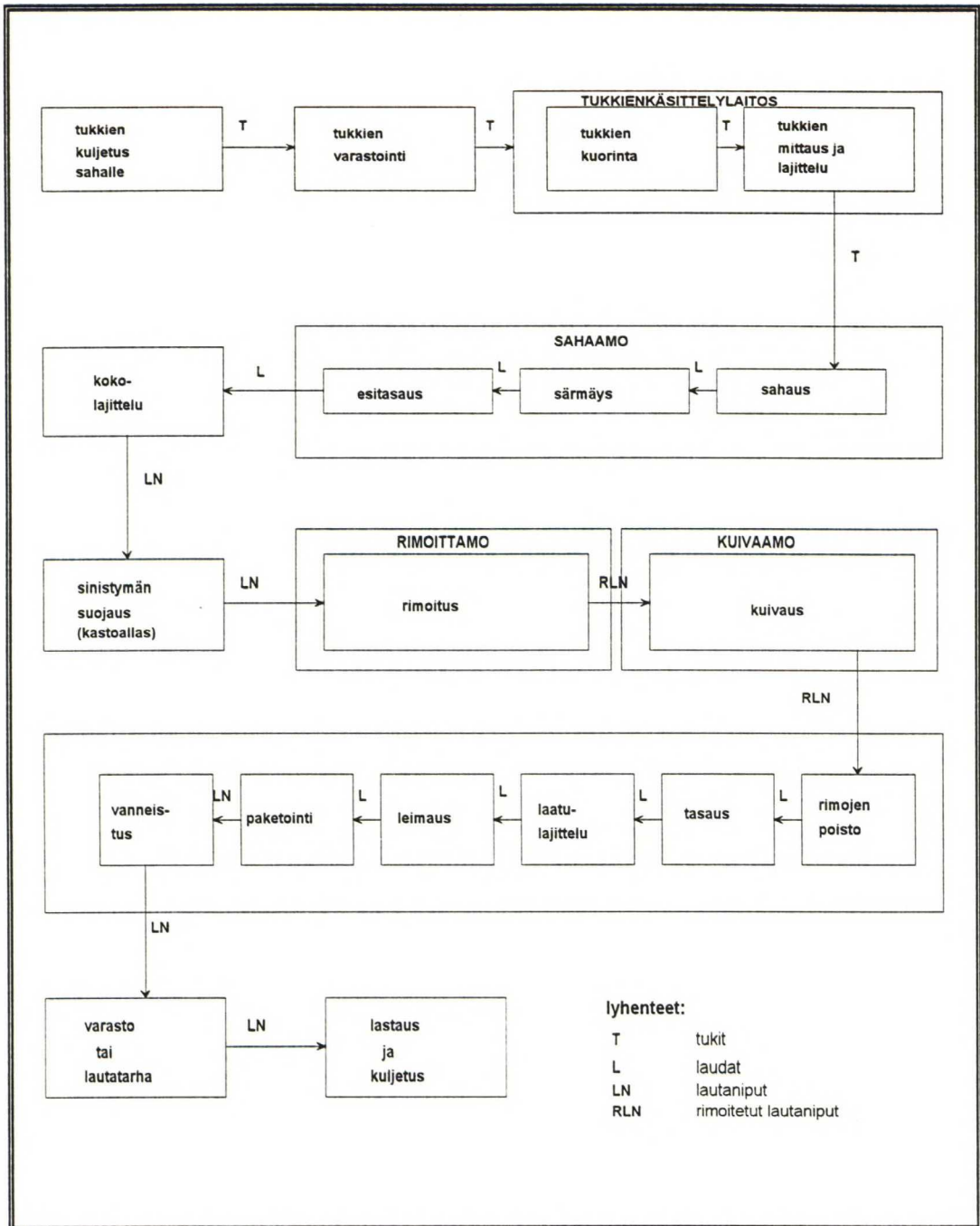


Puut käsiteltiin 1-2 % Ky-5-vesiliuoksella (Kitunen 1990). Ky-5 myytiin kiinteänä pulverina, joka sisälsi 60 % kloorifenoleita, 30 % NaOH:ta ja 10 % vettä. Tuote oli pakattu 20 kg paperi- tai muovipusseihin, jotka rikkoutuivat helposti (Vartiainen 1995a).

Syynä saastuneisuuden laajuuteen on osittain huolimattomat työskentelytavat, joilla puunsuoja-ainetta sahoilla käsiteltiin (Kitunen ym. 1985). Huolimattonta käyttöä on lisännyt myös se, ettei Ky-5:tä ole pidetty kovinkaan myrkyllisenä. Tekniset suojatoimet ovat lisäksi olleet alkeellisia (Puolanne ym. 1994). Käsittelyaltaat olivat yleensä ulkona, paljaalla maalla ilman ylivuotojen keräysjärjestelmää. Kastelualtaassa käytetyt yhä tippuvan märät puut kuljetettiin usein suoraan varastoalueelle, joka oli myös ulkona paljaalla maalla ja siten alttiina sateelle. Tukkien sahauksesta lautojen pinnoille jäänyt puru ja tikut keräytyivät käsittelyaltaan pohjalle. Käsittelykauden aikana syntynyt sakka on usein nostettu altaan viereen ja jätetty siihen. Syntynyt sakka on myöskin voitu viedä poltettavaksi, mikä on tapahtunut yleensä liian alhaisessa alle 500 °C lämpötilassa, tai se on viety kaatopaikalle (Kitunen ym. 1985). Onnettomuuksien, esimerkiksi tulipalojen sekä Ky-5-säilytystankkien hajoamisen yhteydessä kloorifenoleita joutui usein maaperään ja pintavesiin (Kitunen 1990).

Kastelualtaassa tapahtuvan sinistymissuojauksen lisäksi ympäristöhaittoja voi muodostua myös muissa toiminnoissa. Kuorinnassa muodostuu kuorintavesiä, kuorikasan valumavesiä sekä kuoripuristinvesiä jotka voivat sisältää orgaanisia yhdisteitä, ravinteita, kiintoainesta sekä torjunta-aineita. Varsinaisessa sahauksessa muodostuu terpeenejä, kuivauksessa suoja-ainepäästöjä ilman sekä kondenssivesien kautta, sahaustavaran tasauksessa suojausainepitoista purua ja tasauspätkiä sekä höyläyksessä kutterilastuja. Energian tuotannossa muodostuu nokea, tuhkaa ja kemiallisten yhdisteiden osittaisia hajoamistuotteita. Sahan prosessikaavio on esitetty kuvassa 1.





Kuva 1. Sahan prosessikaavio (Hynninen 1988).

## 2.2 Ky-5 puunsuoja-aineena

Suomessa on kloorifenolijohdannaisia puunsuoja-aineita käytetty 1930-luvulta lähtien. Aluksi tuotiin USAsta Lignasan ja Dowicine puunsuoja-aineita. Vuonna 1940 alettiin Kymi-Kymmenessä valmistaa Ky-5-tavaramerkillä kotimaista kloorifenoleja sisältävää sinistymisenestoainetta. Kloorifenoliyhdisteet olivat taloudellisia ja tehokkaita verrattuna muihin puunsuoja-aineisiin. Ky-5:n valmistus lopetettiin vuonna 1984 ja käyttö Suomessa kiellettiin vuonna 1988, koska havaittiin yhdisteiden biohajoamattomuus sekä aineessa epäpuhtautena olevien dioksiinien ja furaanien ympäristömyrkyllisyys. Puunsuoja-aineiden kokonaiskäytön arvioidaan olleen 30 000 t vuosina 1934-1988 (Kitunen 1990).

Ky-5 oli yleisimmin käytetty puunsuoja-aine Suomen sahoilla. Ky-5:n kloorifenolikoostumus on vaihdellut valmistuserittäin. Tyypillinen koostumus oli 55 % 2,3,4,6-tetrakloorifenolia, 36 % 2,4,6-trikloorifenolia ja 7 % pentakloorifenolia sekä 1-2 % 2,4-dikloorifenolia. Taulukossa 1 on esitetty analysoidun Ky-5-valmistuserän kloorifenolipitoisuudet sekä eri yhdisteiden prosenttiosuudet kokonaiskloorifenolipitoisuudesta (Vartiainen ym. 1995). USAssa ja Kanadassa valmistetut puunsuoja-aineet sisälsivät pääasiassa vain pentakloorifenolia (Hägglom & Valo 1995).

**Taulukko 1.** Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet analysoidussa Ky-5-erässä (Vartiainen ym. 1995).

yhdiste	pitoisuus ug/g = mg/kg = ppm	%-osuus kokonais CP-pitoisuudesta
2,6-DCP	<100	<0,1
2,4-DCP	6500	1,7
2,3-DCP	<100	<0,1
3,4-DCP	<100	<0,1
2,4,6-TCP	139000	36,0
2,3,5-TCP	<100	<0,1
2,4,5-TCP	430	0,1
2,3,4-TCP	<100	<0,1
3,4,5-TCP	<100	<0,1
2,3,5,6-TeCP	<100	<0,1
2,3,4,6-TeCP	216000	55,4
2,3,4,5-TeCP	<100	<0,1
PCP	28300	7,3
<b>summa</b>	<b>390000</b>	<b>100,0</b>

Sivutuotteina Ky-5:ssä on dioksiineja ja furaaneja. Taulukossa 2 on esitetty PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet analysoidussa Ky-5-erässä sekä eri yhdisteiden

prosenttiosuudet kokonaiskloorifenolipitoisuudesta. Taulukossa on esitetty myöskin PCDD- ja PCDF-yhdisteiden kokonaispitoisuuksille lasketut toksisuusekvivalenttikertoimien arvot. Toksisuusekvivalenttikertoimien laskeminen selitetään tarkemmin kappaleessa 4.3 (Vartiainen ym. 1995).

**Taulukko 2.** Dioksiini- ja furaaniyhdisteiden pitoisuudet analysoidussa Ky-5-erässä (Vartiainen ym. 1995).

PCDD/F- yhdiste	pitoisuus ug/g = mg/kg = ppm	%-osuus PCDD/F-yhd. kok. pitoisuudesta
2,3,7,8-TCDF	<0,001	<0,01
muut TCDF	0,408	0,62
1,2,3,7,8-PeCDF	<0,001	<0,01
2,3,4,7,8-PeCDF	0,058	0,09
muut PeCDF	0,952	1,46
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5,130	7,86
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,034	0,05
2,3,4,7,8,9-HxCDF	<0,001	<0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0,001	<0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	27,400	42,00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0,001	<0,01
muut HpCDF	19,400	29,80
OCDF	3,520	5,40
PCDF	56,900	87,30
<b>PCDF (I-TEQ)</b>	<b>0,823</b>	<b>95,30</b>
2,3,7,8-TCDD	<0,001	<0,01
muut TCDD	0,212	0,32
1,2,3,7,8-PeCDD	<0,001	<0,01
muut PeCDD	0,589	0,90
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,001	<0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,297	0,45
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,008	0,01
muut HxCDD	3,980	6,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,873	1,34
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	2,060	3,16
OCDD	0,244	0,37
PCDD	8,270	12,70
<b>PCDD (I-TEQ)</b>	<b>0,0394</b>	<b>4,60</b>
kok. summa	65,300	100,00
<b>summa (I-TEQ)</b>	<b>0,863</b>	<b>100,00</b>

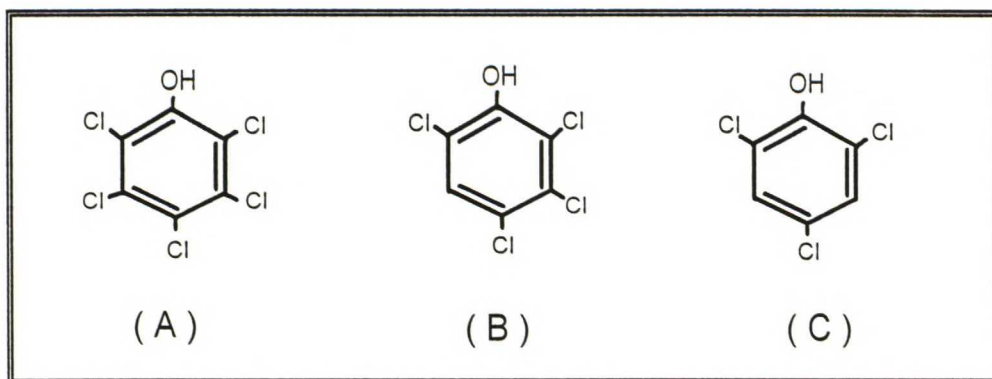
Sivutuotteena Ky-5:ssä on myös polyklooribifenyylejä (PCB). PCB-yhdisteitä oli analysoidussa Ky-5-erässä yhteensä 71 mg/kg (Vartiainen ym. 1995). Polykloorattu difenyylietteri (PCDPE) on rakenteellisesti verrattavissa dioksiini- ja furaaniyhdisteisiin ja esiintyy myös Ky-5:ssä epäpuhtautena. PCDPE-yhdisteitä oli analysoidussa Ky-5-erässä 80 mg/kg (Koistinen 1993).



### 3 KLOORIFENOLIT

#### 3.1 Ominaisuudet ja esiintyminen ympäristössä

Kloorifenolit on yleisnimitys aineille, joiden bentseenirenkaaseen on liittynyt yksi hydroksidi-ryhmä sekä yhdestä viiteen klooriatomia. Kuvassa 2 on esitetty Ky-5:ssä pääkomponentteina olevien pentakloorifenolin, 2,3,4,6-tetrakloorifenolin ja 2,4,6-trikloorifenolin rakenteet. Yhdeksäntoista erilaisen yhdisteen ominaisuudet vaihtelevat melko paljon. Kaikki kloorifenolit ovat veteen niukkaliukoisia, mutta orgaanisiin liuottimiin hyvin liukenevia (Ylä-Mononen 1995). Ne eivät huuhtoudu helposti maa-aineksesta ja ovat Suomen olosuhteissa hyvin pysyviä säilyen maassa kymmeniä vuosia. Kloorifenolit leviävät myös ilman välityksellä (Kitunen ym. 1985, Valo 1995).



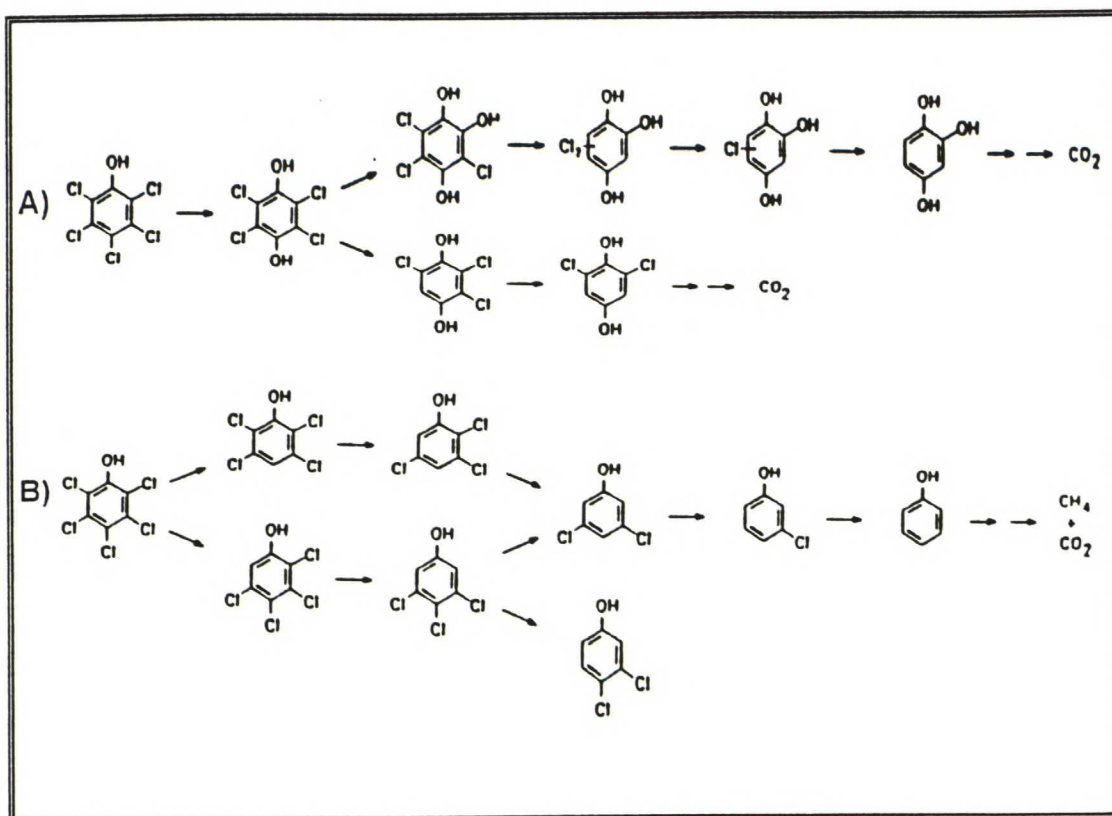
Kuva 2. Pentakloorifenolin (A), 2,3,4,6-tetrakloorifenolin (B) ja 2,4,6-trikloorifenolin (C) rakenteet.

Kloorifenolien taustapitoisuudet puhtailla vesialueilla ovat 0,01 ug/l, maan pintakerroksissa alle 10 ug/kg kuiva-ainetta ja pohjasedimenteissä 100 ug/kg kuiva-ainetta (Valo 1988).

Pääasialliset kloorifenolilähteet ovat jätteenpoltto, energiantuotanto sekä liikenteen pakokaasut. Kloorifenoleja käytetään myös tekstiilikyllästysaineina sekä herbisidien valmistukseen. Niitä syntyy sellun kloorivalkaisussa, torjunta-aineiden käytöstä, humuspitoista vettä kloorattaessa sekä poltettaessa dioksiini- ja furaani-yhdisteitä 500-800 °C:ssa. Yhdisteitä syntyy luonnossa metsäpaloissa (Holopainen 1993).

## 3.2 Hajoaminen

Kloorifenolien mineralisoituminen, eli täydellinen hajoaminen hiilidioksidiksi, vedeksi ja kloridiksi, on kloorifenoleilla saastuneen maan biologisen puhdistuksen kannalta paras ratkaisu (Palm 1993). Kuvassa 3 on esitetty pentakloorifenolin aerobinen ja anaerobinen mikrobiologinen hajoamisreitti. Kloorifenolimolekyylin klooriatomit poistuvat entsymaattisesti epäorgaanisena kloridina ja hiilirungosta syntyy hiilidioksidi. Hajottajabakteerit käyttävät kloorifenolin hiiltä rakennusaineenaan ja hajoamisreaktiossa vapautuvaa energiaa solun energianlähteenä (Häggblom & Valo 1995).



Kuva 3. Pentakloorifenolin aerobinen (A) ja anaerobinen (B) mikrobiologinen hajoamisreitti (Häggblom & Valo 1995).

Yhdisteen mineralisoituminen pystytään yksiselitteisesti toteamaan mittaamalla  $^{14}\text{C}$ -leimatus hiilidioksidin muodostuminen  $^{14}\text{C}$ -leimatus yhdisteestä laboratorio-olosuhteissa. Jos leimattua hiilidioksidiä muodostuu, tiedetään varmuudella, että mikrobi todella hajottaa yhdistettä (Saastamoinen 1992).

Kloorifenoliyhdisteiden hajottamiseen käytettäviä menetelmiä selvitetään tarkemmin kunnostusmenetelmiä käsittelevissä kappaleissa.

### 3.3 Biotransformaatio

Hajottamisen asemasta mikrobit voivat muuttaa yhdisteen molekyyllipainoltaan suuremmaksi. Näin tapahtuu mikrobien metyloidessa tai polymeroidessa aineen. Eräät bakteerit ainoastaan metyloivat kloorifenoleja, toiset sekä metyloivat että demetyloivat (Valo & Salkinoja-Salonen 1988).

Metyloituminen on kloorifenolien transformaatioreaktio, jonka lopputuotteet kloorianisolit ovat lähtöainettaan stabiilimpia ja huonommin hajoavia. Kloorianisolit ovat kloorifenoleja lipofiilisempiä, joten ne kulkeutuvat todennäköisemmin eliöihin. Kloorianisolien haju- ja makukynnys on myös alhaisempi ja hydrofobisuus suurempi. Metyloituminen ei liity kloorifenolien hajoamisreaktioihin ja sitä tekevät eri mikrobit. Metyloituminen on mikrobeille detoksifikaatiomekanismi, jolla se pääsee eroon haitallisesta yhdisteestä. Metyloitunut tuote on mikrobeille usein vähemmän toksinen kuin alkuperäinen haitallinen yhdiste (Valo & Salkinoja-Salonen 1988, Häggblom & Valo 1995).

Metyloitumisreaktiota tulisi välttää, sillä metyloituminen hidastaa ja saattaa estää hajoamisen kompostoinnissa (Häggblom & Valo 1995). Kompostointiolosuhteet vaikuttavat metylointiin. Olosuhteet pitäisikin valita siten, että metyloitumista ei suositeta. Samanaikaisesti pyrittäisiin säätämään hajottajamikrobien suhteellinen osuus kokonaismikrobimäärästä mahdollisimman suureksi (Valo 1995).

Kursun puu Oy:n sahalla Sallassa toteutetussa kompostointihankkeessa mitattiin korkeita klooriveratrol- ja kloorianisolipitoisuuksia kahden vuoden kuluttua kompostoinnin aloituksesta. Klooriveratrolipitoisuus oli 11,8 mg/kg ja kloorianisolipitoisuus 3,0 mg/kg. Korkeat pitoisuudet selittynevät mikrobien pyrkimyksellä muuttaa itselleen toksisia kloorifenoliyhdisteitä ei toksisiksi anisoleiksi ja veratroleiksi. Kokonaiskloorifenolipitoisuus oli kompostoinnin alussa 15 413 mg/kg (Mikkola & Viitasaari 1995).



### 3.4 Haihtuminen

Mitä suurempi aineen höyrynpaine on, sitä todennäköisemmin aine haihtuu ja päätyy ilmakehään. Höyrynpaineen ollessa yli 100 Pa, ainetta pidetään erittäin haihtuvana ja arvon ollessa alle 0,0001 Pa, aineen voidaan katsoa olevan hyvin heikosti haihtuva. Pentakloorifenolin höyrynpaine on 0,015 Pa ja 2,3,4,6-tetrakloorifenolin 8000 Pa (Ylä-Mononen 1995).

Aineen haihtumiseen vedestä vaikuttaa paitsi höyrynpaine, myös aineen vesiliukoisuus. Jos aine on erittäin hyvin veteen liukeneva, se ei välttämättä haihdu, vaikka aineen höyrynpaine olisikin korkea. Aineen taipumusta haihtua vesiliuoksesta mitataan yleensä Henryn lain vakiolla. Mitä pienempi vakion arvo on, sitä heikommin aine haihtuu vesiliuoksesta (Ylä-Mononen 1995). Henryn lain vakio 2,4,6-trikloorifenolille on 0,2 atm, pentakloorifenolille 0,15 atm ja fenolille 0,017 atm (Nyer 1993).

Pilotkompostien toimintaa tutkittaessa on havaittu, että kloorifenolipitoisuuden pienentyminen johtuu mineralisaatiosta ja ainoastaan häviävän pieni osa yhdisteistä haihtuu (Hägglom & Valo 1995).

### 3.5 Ympäristö- ja terveysvaikutukset

Kloorifenolit ovat ärsyttäviä, aiheuttavat päänsärkyä ja vatsaoireita (Vartiainen 1995a). Kloorifenolialtistus voi aiheuttaa ihmiselle etenkin iho-oireita, ihottumaa ja klooriaknea sekä yleistä pahoinvointia. Pentakloorifenoli-myrkytykseen kuolleiden virtsassa on ollut 30-100 mg/l PCP:tä. Kloorifenoleista 2,4,6-trikloorifenoli on osoitettu koe-eläimille karsinogeeniseksi (Vartiainen 1995a).

Kloorifenoleilla kloorautumisaste vaikuttaa yhdisteen myrkyllisyyteen siten, että myrkyllisyys lisääntyy kloorautumisasteen kasvaessa. Taulukossa 3 on esitetty kloorautumisasteen vaikutus kroonista myrkyllisyyttä kuvaavaan toksisuusekvivalentti-kertoimeen eli TEF-kertoimeen. Annettu TEF-arvo kuvaa yhdisteen suhteellista myrkyllisyyttä verrattuna samankaltaisten yhdisteiden myrkyllisimpään yhdisteeseen, jolle annetaan arvo yksi (Kovacs ym. 1991).

**Taulukko 3.** Kloorifenolien kloorautumisasteen vaikutus toksisuus-ekvivalenttikertoimeen (Kovacs ym. 1991).

Kloorifenolien kloorautumisaste	TEF-kerroin
monokloori-	0,05
dikloori-	0,11
trikloori-	0,23
tetrakloori-	0,48
pentakloori-	1,00

WHO, EC, EPA ja monet maat ovat asettaneet kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudelle juomavedessä korkeimman sallittavan raja-arvon. Pentakloorifenolille pitoisuustaso on 10-130 ug/l ja 2,4,6-trikloorifenolille 10 ug/l. Kanadassa on asetettu 2,3,4,6-tetrakloorifenolille raja-arvoksi 100 ug/l (Lampi ym. 1990).

### 3.6 Analysointi

Kloorifenoliyhdisteiden analysointi tapahtuu yleensä kaasukromatografisesti. Analysointia varten valmistetaan näytteestä johdos, joko metyloimalla tai asetyloimalla. Koska kloorifenolit saattavat olla luonnossa osittain metyloituneina kloorianisoleiksi, on asetyylijohdos parempi. (Ojala 1994).

Seuraavia uuttomenetelmiä on käytetty kloorifenolien eristämiseksi maasta:

- Uutto emäksiseen vesiliuokseen

Emäksisenä uuttoliuksena on usein natriumhydroksidi tai kaliumkarbonaatti.

- Uutto orgaaniseen liuottimeen

Orgaanisena liuottimena on käytetty heksaania, hapanta asetonia, hapanta asetoni/heksaani seosta, eetteriä, tolueenia ja ksyleeniä (Ojala 1994, Kalevi 1995).

Asetoniheksaaniuuttoa ja karbonaattiuuttoa käytettäessä toistettavuus on hyvä ja saannot ovat lähellä 100 %. Karbonaattiuutto on kuitenkin hankalampi tehdä. Hapanasetoniuutossa ongelmana on sisäisen standardin katoaminen uuton aikana sekä saantojen heittelemine. Käytettäessä tolueenia uuttoliuksena, näytteeseen lisätään tippa undekaania ja tolueeni haihdutetaan varovasti lähes kuiviin. Uuttoa aloitettaessa punnittuun näytteeseen voidaan lisätä sisäinen standardi (ISTD) esimerkiksi 2,4,6-tribromifenoli tai 2,3,6-trikloorifenoli. Kloorifenoliuutoissa, kannattaisi kuitenkin mieluummin käyttää ulkoista standardia (ESTD) uuton vaikutusten eliminoimiseksi (Ojala 1994). Uuttojen jälkeinen näytteen puhdistus



tehdään joko liuos-liuosuuttona eri pH-arvoissa tai käyttämällä erilaisia puhdistuspylväitä (Silicagel, Florisil) (Kalevi 1995).

Kaasukromatografiassa yhdisteiden identifointi perustuu retentioaikoihin. Tutkittavat yhdisteet tunnistetaan vertaamalla niiden retentioaikoja malliaineiden retentioaikoihin. Tulosten tarkastelu tehdään piikkikohtaisesti. Piikkien muotoa verrataan standardikromatogrammissa olevien piikkien muotoon. Retentioaikoihin hyväksytään normaalisti 0,02 minuutin poikkeama. Jokainen näyte ajetaan kahteen kertaan. Peräkkäisten ajojen poiketessa toisistaan, voi kyseessä olla laitekontaminaatio. Yleensä käytetään laitetta, jossa on kaksi erilaista kolonna ja kaksi EC-detektoria (elektroninsieppausdetektori). Mikäli jotain komponenttia ei löydy molemmilla kolonneilla, se hylätään. Jos eri kolonneilla saadaan erilaiset tulokset, pienemmät hyväksytään (Palm 1993, Ojala 1994).

Kloorifenolien kvantitatiiviseen saantoon vaikuttavat näytteen säilytys, kuivaus ja mahdollisesti monet muut seikat jo ennen varsinaista liuotinuuttoa. Näytteen esikäsittely voi aiheuttaa sekä kemiallisia että fysikaalisia muutoksia maaperänäytteissä. Näytteet tulisi säilyttää pakastettuina tai kylmähuoneessa ja analysoida mahdollisimman pian. Määritettäessä kloorifenoleita maanäytteestä ei näytteen kuivaus tule kysymykseen. Uunin lämpötilassa osa tutkittavista yhdisteistä voi haihtua. Kylmäkuivauksessa fenolisilla yhdisteillä on taipumus sitoutua näytteeseen hyvin voimakkaasti, jolloin analyysitulokset oikeaan tulokseen nähden voi olla liian pieni (Palm 1993).

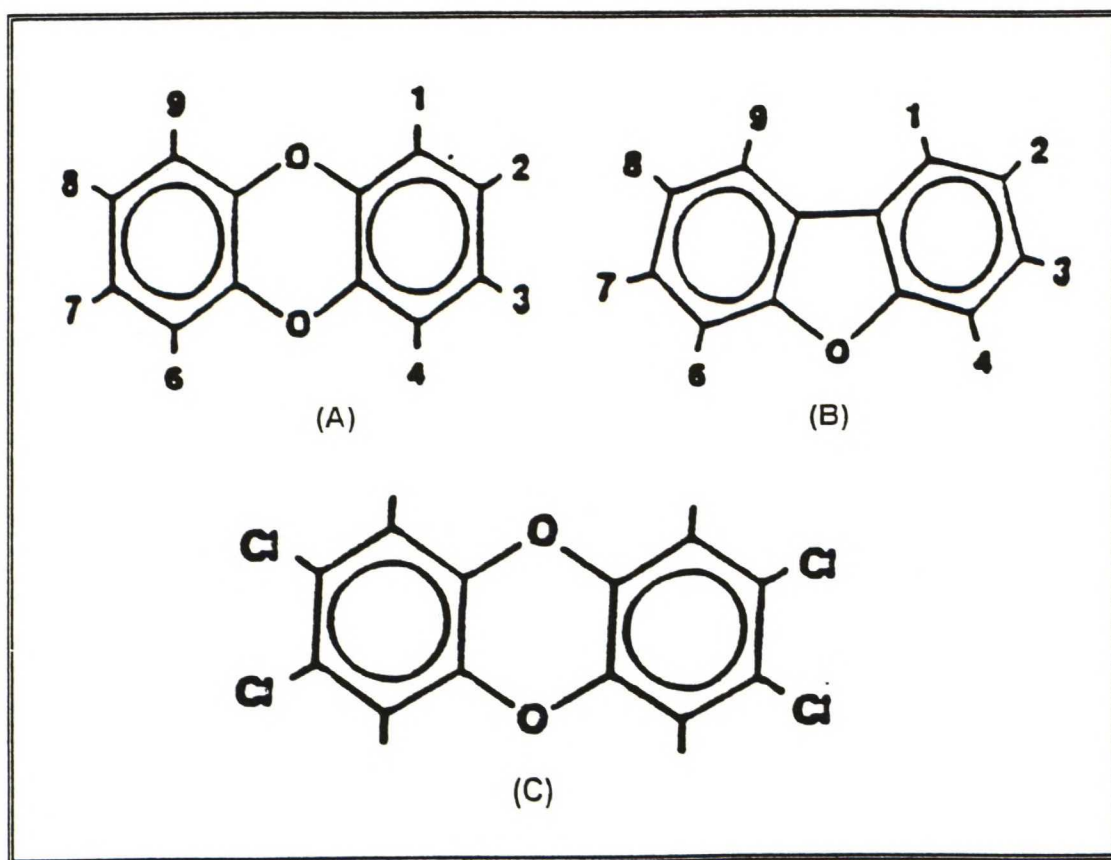
Kloorifenolien määrittämiseen kiinteästä materiaalista ei Suomessa ole olemassa standardimenetelmää ja siksi onkin käytössä useita eri menetelmiä, ja lähes jokainen kloorifenoleja analysoiva laboratorio käyttää omaansa (Kalevi 1995). Maanäyteanalyysin hinta vaihtelee 400-700 mk:n välillä laboratorion ja näytteiden määrän mukaan.



## 4 DIOKSIINIT JA FURAAINIT

### 4.1 Ominaisuudet ja esiintyminen ympäristössä

Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (PCDD) ja polyklooratut dibentsofuraanit (PCDF) muodostavat ryhmän yhdisteitä, joita kutsutaan dioksiineiksi ja furaaneiksi (PCDD/F). PCDD-kongeneereja on 75 erilaista ja PCDF-kongeneereja 135. Näistä 17 on toksisia. Kaikkein toksisin on 2,3,7,8-TCDD (Holopainen 1993). Kuvassa 4 on esitetty PCDD:n ja PCDF:n rakenteet.



Kuva 4. Polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien (A), polykloorattujen dibentsofuraanien (B) sekä 2,3,7,8-TCDD:n (C) rakenteet.

Myrkyllisimmissä dioksiineissa ja furaaneissa klooriatomit sijaitsevat 2,3,7,8-asemassa. Korkeammin klooratut yhdisteet eivät ole yhtä myrkyllisiä ja yhdenkin kloorin siirtäminen 2,3,7,8-asemasta alentaa myrkyllisyyttä kolmella tai neljällä kertaluvulla (Holopainen 1993).

2,3,7,8-TCDD on ehkä toksisin yhdiste, mitä koskaan on valmistettu (Stringer & Johnston 1993). Dioksiineja ei ole valmistettu tarkoituksella, vaan niitä on syntynyt ei-toivottuina sivutuotteina kemiallisissa prosesseissa.

Pääasialliset PCDD/F-lähteet ovat termiset, kemialliset, fotokemialliset ja entsyymaattiset reaktiot. PCDD/F-yhdisteitä syntyy poltettaessa PVC-, yhdyskunta-, ongelma- tai sairaalajätteitä sekä metallien talteenotossa, kaatopaikkapaloissa, bensiinin palamisesta autoissa sekä klooria ja klooriyhdisteitä käyttävissä teollisuusprosesseissa. Lisäksi yhdisteitä syntyy luonnossa metsäpaloissa ja tulivuorenpurkauksissa (Koistinen 1993, Holopainen 1993).

Yhdisteiden olemassaolosta on tiedetty, mutta ne tiedostettiin laajemmin Vietnamin sodan aikana, jolloin yhdisteitä käytettiin Agent Orange-nimikkeellä valmistetussa 2,4-dikloorifenoksisietikkahapon ja 2,4,5-trikloorifenoksisietikkahapon esteriseoksessa viidakkometsän tuhoamiseen. Valmisteet sisälsivät huomattavia määriä 2,3,7,8-TCDD:tä (Holopainen 1993). Dioksiineja vapautui myös Sevesossa Italiassa 1976 tapahtuneessa trikloorifenolia tuottaneen ICMESA kemikaalitehtaan räjähdyksessä. Onnettomuuden aikana vapautui noin 250 kg 2,3,7,8-TCDD:tä (di Domenico ym. 1990). 2,3,7,8-TCDD:tä syntyy 2,4,5-trikloorifenolin synteesin ylikuumenemisessa tai 2,4,5-trikloorifenolijohdosten poltossa. Suomessa ei ole valmistettu 2,4,5-trikloorifenolia (Holopainen 1993).

PCDD/F-yhdisteet ovat kemiallisesti ja fysikaalisesti stabiileja ja melkein liukenemattomia veteen. Yhdisteet rikastuvat ravintoketjussa korkeimpien eläinten rasvakudokseen (Holopainen 1993). Ne adsorboituvat voimakkaasti maan orgaaniseen aineeseen eivätkä huuhtoudu helposti sateen tai pohjaveden vaikutuksesta. Yhdisteet voivat kuitenkin kulkeutua niiden maahiukkasten mukana, joihin ovat adsorboituneet (Her Majesty's Stationery Office 1989). PCDD/F-yhdisteet voivat olla myös vapaina kaasufaasissa, mutta vain kuumissa savukaasuissa. Kaasufaasissa yhdisteet hajoavat nopeasti UV-säteilyn vaikutuksesta. Savukaasujen jäähtyttyä ympäristön lämpötilaan, yli 90 % yhdisteistä sitoutuu hiukkasiin. Ilmakehässä yhdisteet voivat kulkeutua pitkiä matkoja hiukkasten mukana (Holopainen 1993).

Toimintansa lopettaneilta teollisuusalueilta otetuissa maanäytteissä ei havaittu PCDD/F-yhdisteiden vähentymistä analytiikan tarkkuuden rajoissa tarkastelujaksona olleen kahdeksan vuoden aikana (Hagenmaierin ym. 1992). Sedimenteissä yhdisteet ovat käytännöllisesti katsoen hajoamattomia. Dioksiineja on löydetty tuhansia vuosia vanhoista sedimenteistä (Holopainen 1993, Stringer & Johnston 1993).



Koistisen (1993) tekemissä makeanveden kala- ja sedimenttitutkimuksissa havaittiin, että Keski-Suomen järvet eivät ole erityisen saastuneita PCDD/F-yhdisteistä. Järvien sedimenteistä tutkitut PCDD- ja PCDF-profiilit selittynevät palamisprosesseissa syntyneiden partikkelien kulkeutumisella ilman kautta. Itämeren dioksiinipitoisuudesta on suuri osa peräisin Keski-Euroopan vanhoista jätteenpolttolaitoksista ilman mukana kantautuvasta dioksiinista (Vartiainen 1995b). Itämerestä pyydetyn silakan PCDD/F-profiili on erilainen kuin Ky-5:n, joten puunsuoja-aine ei ole pääsaastuttaja (Vartiainen 1995a).

PCDD/F-yhdisteitä voi muodostua myös kloorifenoleista biokemiallisen transformaation kautta. Peroksidaasit (PX) vetyperoksidin läsnäollessa voivat katalysoida tätä reaktiota (Öberg ja Rappe 1992). Pieniä määriä vetyperoksidia tuottavat melkein kaikki aerobisesti kasvavat organismit. Sitä muodostuu biokemiallisesti yhteyttämisprosessin aikana muodostuneen hapen yhtyessä vetyyn. Öberg ja Rappe (1992) ovat testanneet kahdeksaa kloorifenolia ja kaikki kloorifenolit muodostivat PCDD/F-yhdisteitä 1-100 ug/g hapetettua CP:a. Pentakloorifenoli voi muodostaa 0,1 mg OCDD/g PCP:tä laktoperoksidaasin katalysoimana.

Syynä kasvavaan dioksiinitietoisuuteen on analytiikassa tapahtunut huomattava kehitys, mikä mahdollistaa suuruusluokkaa ng/kg:ssa sekä eräissä tapauksissa jopa pg/kg:ssa olevien pitoisuuksien mittaamisen (Holopainen 1993).

## 4.2 Hajoaminen

PCDD/F-yhdisteiden biologinen hajotus suuressa mittakaavassa ei nykyisin ole mahdollista (Valo & Salkinoja-Salonen 1988). Laboratoriokokeissa on *Phanerochaete chrysosporium* todettu hajottavan 2,3,7,8-TCDD:n täydellisesti. Ei kuitenkaan vielä tiedetä tapahtuuko tämä reaktio myös luonnossa (Her Majesty's Stationery Office 1989). *P. chrysosporium*-kanta on käytetty laajasti myös tutkittaessa ligniinin biohajoavuutta. Kanta tuottaa vapaita radikaaleja kehittäviä solunulkoisia peroksidipohjaisia entsyymejä, kuten ligniiniperoksidaasia (LiP) ja mangaaniperoksidaasia (MnP) sekä vetyperoksidia (Holroyd & Caunt 1994).

Sienimenetelmän tuottama yleisluonteinen entsyymi voi olla sopivampi hajottaja dioksiineille kuin spesifioituneet bakteerimenetelmät, koska maassa saattaa olla jopa 210 erilaista PCDD/F-yhdistettä (Holroyd & Caunt 1994). Käytettäessä valkolahosientä voi samanaikaisesti tapahtua dioksiinien hajoamista sekä kloorifenolien dimeroituminen dioksiineiksi ja furaaneiksi.



Jollei täysin tiedetä syntyviä reaktiota, on oltava varovainen sovellettaessa valkolahosien käyttöä saastuneen maan puhdistamiseen (Öberg & Rappe 1992).

PCDD/F-yhdisteiden hajottamiseen käytettäviä menetelmiä selvitetään tarkemmin kunnostusmenetelmiä käsittelevissä kappaleissa.

### 4.3 Ympäristö- ja terveysvaikutukset

Dioksiineista 2,3,7,8-TCDD-yhdistettä pidetään myrkyllisimpänä ihmisen syntetisoimana aineena. TCDD:n akuutti toksisuus vaihtelee kuitenkin eläinlajeittain: LD<sub>50</sub>-arvo on marsulla 0,6-2,1 ug/kg, rotalla 10-9600 ug/kg, apinalla 70 ug/kg, kaniinilla 115 ug/kg ja hamsterilla 1157-5051 ug/kg. Nämä erot vaikeuttavat suuresti riskinarviointia ihmisen kohdalla. Myös samanaikainen altistus kloorifenoleille, dioksiineille ja furaaneille vaikeuttaa tulosten arviointia, minkä vuoksi ihmisten TCDD-altistukseen liittyvästä syöpäriskistä on toistaiseksi ristiriitaisia arvioita. Varmaa yhteyttä dioksiinien ja syövän välille ei ole saatu. Seveson onnettomuuden jälkiseuranta viittaa siihen, että erilaisten syöpien ja leukemioiden riskit ovat merkittävästi lisääntyneet. Tilastollisesti merkittävää lisäystä on todettu kaikkien syöpälajien määrässä sekä erityisesti hengitystiesyövissä ja pehmytkudos-sarkoomissa, mutta tulos perustuu erittäin pieniin tapausmääriin. Dioksiinien muista riskeistä, kuten epämuodostumariskistä tai lasten pienemmistä käytöshäiriöistä on vain vähän tietoa ja niitä tutkitaan myös Suomessa (Vartiainen 1995a ja 1995b).

Eri PCDD/F-johdosten (kongeneerien) välitön myrkyllisyys ja oletettu kyky aiheuttaa syöpää ovat hyvin erilaiset. Jotta aineita voitaisiin tarkastella yhtenä aineryhmänä, on eri PCDD/F:n kongeneereille kehitetty kertoimet, joilla niiden toksisuutta ja karsinogeenisyyttä verrataan 2,3,7,8-TCDD:hen. Muunnoskertoimia on useita, mutta yleisessä käytössä ovat Pohjoismaiden ja NATOn kertoimet. Jos kongeneerissa ei ole klooria 2,3,7,8-asemissa, on toksisuusekvivalentin arvo nolla (Tuomisto & Vartiainen 1994). PCDD- tai PCDF-yhdisteen pitoisuus kerrotaan toksisuus-kertoimella, jolloin sille saadaan vastaava 2,3,7,8-TCDD-arvo. Yksittäisten arvojen summasta lasketaan 2,3,7,8-TCDD-toksisuusekvivalentti. Taulukossa 4 on esitetty I-TEF toksisuusekvivalenttikertoimet (International Toxic Equivalent Factors), joista toksisuusekvivalentti I-TEQ lasketaan. Pohjoismaissa usein käytetyt N-TEF-kertoimet poikkeavat I-TEF-kertoimista vain yhden kongeneerin osalta.

1,2,3,7,8-PeCDF:n I-TEF-arvo on 0,05 ja N-TEF-arvo 0,01 (Holopainen 1993).

**Taulukko 4.** Toksisuusekvivalenttikertoimet dioksiineille ja furaaneille (Holopainen 1993).

PCDD-yhdiste	I-TEF-kerroin	PCDF-yhdiste	I-TEF-kerroin
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
		1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

Ihmisen altistuminen maassa olevista PCDD/F-yhdisteistä voi tapahtua ihon tai keuhkojen kautta, mutta myös ruuan välityksellä (Stringer & Johnston 1993). Yhdisteet ovat lipofiilisiä ja siksi akkumuloituvat ravintoketjuun (Holroyd & Caunt 1994). Normaalisessa ruokavaliossa altistuminen tapahtuu lähinnä maidon ja meijerituotteiden sekä kalan välityksellä. Hyvin saastuneilla alueilla asuvien ihmisten maito- ja verinäytteistä on mitattu kohonneita PeCDF- ja HxCDF-arvoja (Stringer & Johnston 1993, Wuthe ym. 1992).

Suomalaisessa ruokavaliossa dioksiinien tärkein saantilähde aikuisväestöllä on kala. Dioksiinipitoisuudet vaihtelevat huomattavasti kalalajista toiseen ja korkeimmat pitoisuudet on tavattu merikaloista. Itämerestä ja Pohjanlahdesta kalastetuista silakoista on mitattu korkeimmillaan jopa 6,7-9,0 pg N-TEQ/g dioksiinipitoisuuksia. Suomalaiset saavat päivittäisestä ravinnostaan dioksiineja keskimäärin 1,7 pg N-TEQ/kg rp. Kalan osuus on 66 %, maidon ja maitotuotteiden 30 % sekä lihan ja kananmunan 4 %. Elintarvikeviraston vuonna 1991 tutkimissa kotimaisissa maito-, liha- ja kananmunanäytteissä olleita dioksiinipitoisuuksia voidaan pitää alhaisina (Hallikainen ym. 1994).

Pohjoismaiset dioksiiniasiantuntijat ovat määrittäneet TWI-arvoksi 35 pg 2,3,7,8-TCDD / henkilön paino (Koistinen 1993). EPA on päätenyt hyvin tiukkaan suositukseen 0,0064 pg / henkilön paino, Kanadassa suositus on 70 pg / henkilön paino (Vartiainen 1995b). WHO on määrittänyt TDI-arvoksi 10 pg / henkilön paino (Stringer & Johnston 1993).

#### 4.4 Analysointi

Nykyisin suurin osa PCDD/F-määrittämisistä tehdään HRGC-MS-yhdistelmällä (korkean erotuskyvyn kaasukromatografia sekä massadetektorit) käyttämällä joustavasta silikasta valmistettuja kapillaarikolonneja. PCDD/F-määrittämisissä 17 myrkyllisintä 2,3,7,8-substituoitua kongeneeria tulee kyetä erottamaan ja määrittämään muiden kongeneerien joukosta. Vaikeimmin erottuvat eniten isomeereja sisältävät TCDF- ja PnCDF-homologit. Kaikki 2,3,7,8-substituoituneet PCDD/F-kongeneerit voidaan erottaa käyttämällä sekä poolitonta että poolista kolonnia samanaikaisesti. PCDD/F-kongeneerien tunnistus tapahtuu vertaamalla isomeerien ja referenssiyhdisteiden retentioaikoja keskenään (Holopainen 1993).

Maanäyteanalyysin hinta vaihtelee 4000-8000 mk:n välillä riippuen laboratoriosta ja analysoitavien näytteiden määrästä.



5 KLOORIFENOLIT, DIOKSIINIT JA FURAANIT MAAPERÄSSÄ

5.1 Käyttäytyminen maaperässä

Maaperän abioottinen eli eloton osuus koostuu kaasumaisesta, nestemäisestä ja kiinteästä faasista. Kiinteä faasi muodostaa muiden faasien täyttämän huokoisen rungon. Huokosten osuus tilavuusyksiköstä vaihtelee maaperän laadun, lähinnä hienoainespitoisuuden, mukaan ja on hiekkamaissa 45-55 %, savessa 55-70 % ja turpeessa 80-90 %. Saasteet kulkeutuvat pääasiassa huokostilassa kaasumaisina, nestemäisinä sekä nesteeseen liuenneina. Saastehiukkasten kulkeutuminen maaperässä on lähes olematonta lukuunottamatta karkeaa hiekkamaata (Jeltsch 1990). Suuri tasapainovakio orgaanisen kemikaalin sitoutumiselle ( $K_{OC}$ ) osoittaa kemikaalin voimakasta sitoutumista maan orgaaniseen ainekseen, kuten humukseen ja kasveihin. Dioksiinilla  $K_{OC}$  on 481 340 ja pentakloorifenolilla 900. Sitoutumisen voimakkuus kasvaa kemikaalin molekyylikoon mukaan (Keppo 1995).

Saasteiden käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat erilaiset fysikaaliset, kemialliset ja biologiset prosessit, joista tärkeimmät on esitetty taulukossa 5. Prosessien vaikutus riippuu sekä maaperän ominaisuuksista, kuten ominaispinta-alasta, ioninvaihto-kapasiteetista ja vedenläpäisevyydestä että saasteiden ominaisuuksista, kuten liukenevuudesta eri nesteisiin ja toksisuudesta (Jeltsch 1990).

Taulukko 5. Saasteiden käyttäytymiseen vaikuttavat luonnolliset tekijät (Jeltsch 1990).

Fyysiset tekijät	Kemialliset tekijät	Biologiset tekijät
Advektio (mukanakuljetus) Diffuusio ja dispersio Virtaaminen erillisenä faasina Jakautuminen kahden nestefaasin välillä Sorptio ja desorptio Saostuminen ja liukeneminen	Hapetus-pelkistysreaktiot Kompleksaatio Sorptio ja desorptio Ioninvaihto	Mikrobiologinen hajonta Biotransformaatio

Kloorifenolit ovat huomattavasti liikkuvampia maaperässä kuin PCDD/F-yhdisteet, mikä selittyy kloorifenolien suuremmalla vesiliukoisuudella (Hagenmaier ym. 1992). Taulukossa 6 on esitetty kloorifenolien ja dioksiinin vesiliukoisuuden arvoja.

**Taulukko 6.** Kloorifenolien ja dioksiinin vesiliukoisuus  
(Ylä-Mononen 1995, Keppo 1995).

yhdiste	vesiliukoisuus (mg/l)	pKa
fenoli	77500	
2,4-dikloorifenoli	4600	7,85
2,4,6-trikloorifenoli	1000	6,1
2,3,4,6-tetrakloorifenoli	7000	5,3
pentakloorifenoli	14 (pH 5) 2000 (pH 7)	4,7
dioksiini	$2 \times 10^{-4}$	

Ympäristön pH vaikuttaa kloorifenolien liukoisuuteen. Jos pH on alle kloorifenolin  $pK_a$ -arvon, niin fenolimuohto on fenolaattimuotoa vallitsevampi. Fenolit ovat veteen vähemmän liukenevia kuin vastaavat fenolaatit. Siksi happamassa ympäristössä, kuten turpeessa, kloorifenolit ovat adsorboituneet maahan ja huuhtoutumista tapahtuu vähemmän (Valo 1990).

Auringonvalon ja veden läsnäololla on tärkeä vaikutus TCDD-yhdisteiden liikkuvuuteen. Veden läsnäolo näyttää heikentävän TCDD-yhdisteiden sitoutumista maamatriisiin. Sevesossa tehdyissä tutkimuksissa todettiin TCDD-yhdisteiden pitoisuuksien pienentyneen nopeasti kuuden ensimmäisen kuukauden aikana onnettomuuden jälkeen, myöhemmin ei pienentymistä enää havaittu. Tarkasteltaessa 2,3,7,8-TCDD-pitoisuuden laskua kenttä- ja laboratoriokokeiden avulla, voidaan päätellä, että TCDD-yhdisteiden väheneminen saastuneiden maa-alueiden pintakerroksista tapahtuu pääasiassa haihtumalla ja/tai UV-valon aiheuttamana kemiallisena hajoamisena (Hagenmaier ym. 1992).

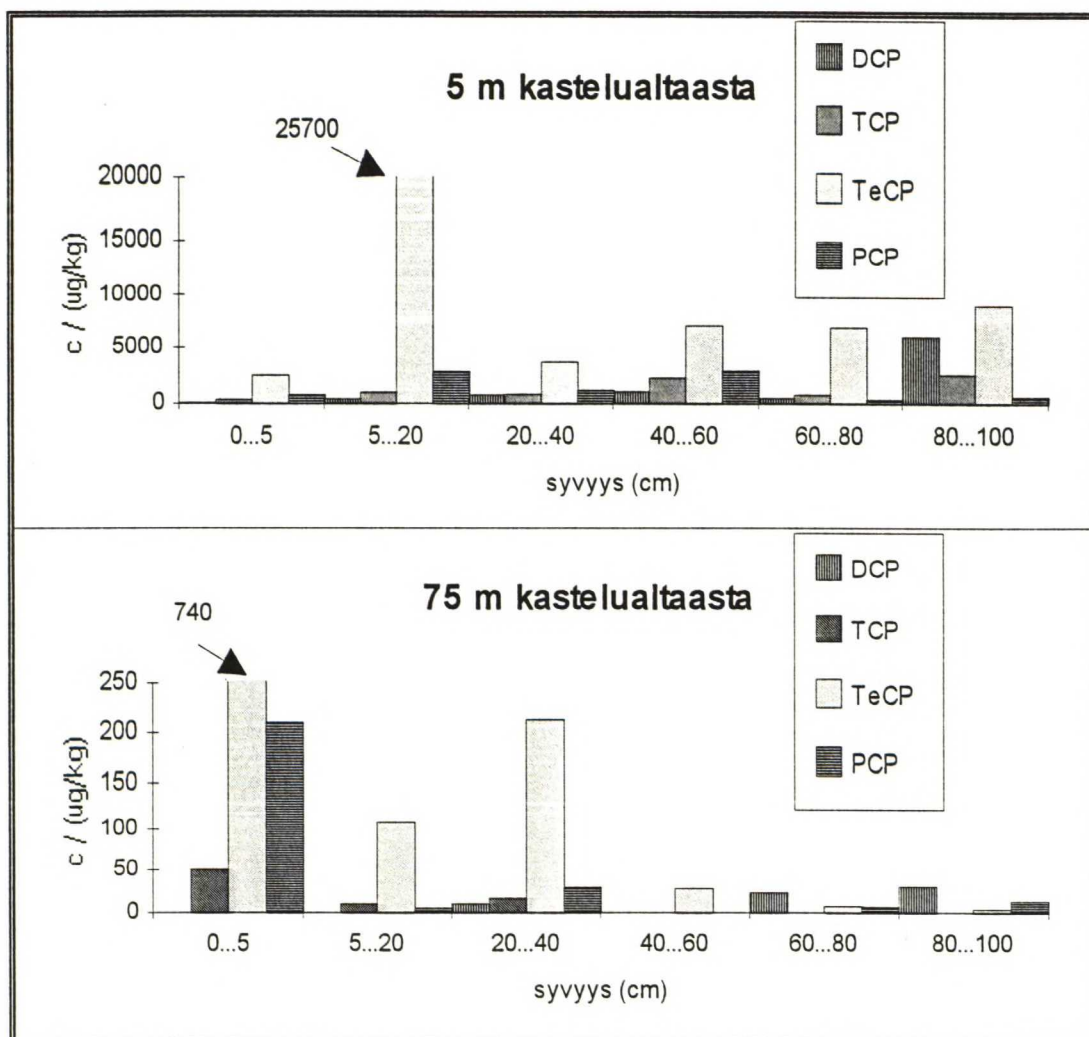
Orgaanisina kantaja-aineina toimivat kreosoottijäät ja kevyt- tai raskaspolttoöljy voivat parantaa PCDD/F-yhdisteiden liikkuvuutta maassa, jos niitä on käytetty yhdessä puunsuoja-aineiden kanssa (Kitunen & Salkinoja-Salonen 1990). Hylätyllä saha-alueella tapahtunut HxCDD-, HpCDD- ja OCDD-yhdisteiden kulkeutuminen voi johtua öljyn toimimisesta kantaja-aineena (Kitunen 1990).

Kitusen ym. (1985) tutkimuksissa saha-alueen maasta löytyi 2,4,6-trikloorifenolia, 2,3,4,6-tetrakloorifenolia sekä pentakloorifenolia samassa suhteessa kuin puunsuoja-aineena käytetyssä Ky-5:ssä, mikä on osoitus kyseisten yhdisteiden pysyvyydestä. Maasta löytyi myöskin uusia yhdisteitä, 2,3,4,5-tetrakloori-, 3,4,5-trikloori- ja 3,4-dikloorifenolia, jotka voivat olla kloorifenoliyhdisteiden biohajoamistuotteita.

Kloorifenoleita löytyy maan pintakerroksista sekä myös syvemmältä maasta kastelualtaiden lähistöltä, sahatavaran käsittely- ja varastointipaikoilta sekä saha-alueen pinta- ja pohjavesistä (Kitunen & Salkinoja-Salonen 1990). Käsiteltyjen tukkien varastointialueella kloorifenolipitoisuudet ovat useita suuruusluokkia pienempiä kuin kastelualtaiden läheisyyden pitoisuudet (Kitunen 1990). Saastuneisuus ulottuu kastelualtaiden läheisyydessä usean metrin syvyyteen asti maalajista riippuen (Valo ym. 1984).

Kuvassa 5 on esitetty kloorifenoliyhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma 5 metrin ja 75 metrin etäisyydellä kastelualtaasta. Kokonaiskloorifenolipitoisuus 5 metrin etäisyydellä kastelualtaasta oli 80 mg/kg. Kloorifenolit liikkuvat helposti hiekkaisessa maassa, orgaaniset kerrokset hidastavat huomattavasti niiden liikkuvuutta. Suurimmat kloorifenoli-pitoisuudet löytyivätkin savesta ja kuorikkeesta koostuvista kerroksista 5-20 cm ja 80-100 cm syvyyksistä. Vähemmän kloorautuneet yhdisteet löytyvät syvemmältä maasta. Ne pystyvät kulkeutumaan helpommin kuin korkeasti kloorautuneet kloorifenolit kuten pentakloorifenoli, mikä adsorboituu helposti maan pintakerrokseen. Kokonaiskloorifenolipitoisuus oli 1,5 mg/kg 75 metrin etäisyydellä kastelualtaasta (Valo ym. 1984, Kitunen 1990).

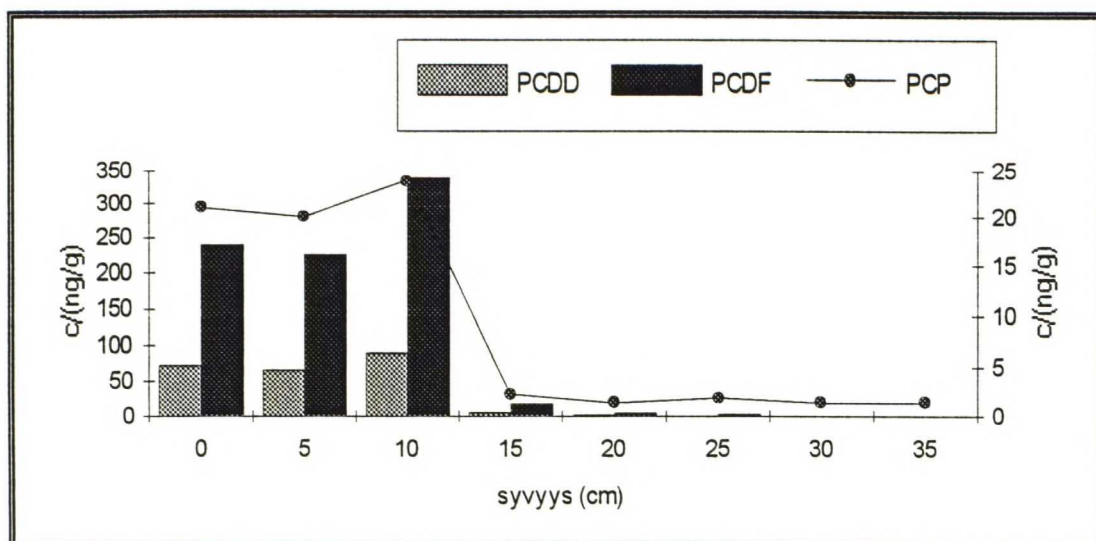




Kuva 5. Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma (Valo ym. 1984).

Kitusen ym. (1985) tutkimuksissa todettiin, että PCDD/F-yhdisteitä löytyy maan pintakerroksista, noin 5 cm kerroksesta maan pinnasta, kastelualtaiden läheisyydestä sekä pieniä määriä sahatavaran säilytyspaikoilta. Yhdisteitä on löytynyt ainoastaan satunnaisesti saha-alueiden pintavesistä tai pohjavesistä.

Hagenmaierin ym. (1992) tutkimuksissa todettiin PCDD/F-yhdisteiden vertikaalisen kulkeutumisen olevan hyvin hidasta vahvasti saastuneissa maissa. Yli 90 % yhdisteistä löytyy maaperän ylimmästä 10 cm kerroksesta vielä kolmen vuoden kuluttua päästölähteen sulkemisesta. Maulachista Lounais-Saksasta entisen kaapelipyrolyysitehtaan tontilta otetuista maanäytteistä esitetyn aineiston perusteella on piirretty kuva 6, missä on esitetty PCDD- ja PCDF-yhdisteiden sekä PCP:n pitoisuudet maassa eri syvyyksillä 35 cm syvyyteen asti (Hagenmaierin ym. 1992).



**Kuva 6.** Pentakloorifenolin, dioksiini- ja furaani-yhdisteiden pitoisuudet maassa

Kitusen ja Salkinoja-Salosen (1990) tutkimuksissa toimintansa lopettaneelta saha-alueelta puunsuoja-aineen saastuttamasta maasta löydettiin pääasiassa seuraavia PCDD/F-yhdisteitä: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,6,8-HxCDF, 1,2,4,6,7,8-HxCDF sekä 1,2,4,6,8,9-HxCDF. Yhdisteiden absoluuttinen määrä oli 500 ug/kg ja toksisuusarvo 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenttina 2,6 ug/kg. Maasta löydettiin ainoastaan pieniä määriä kaikkein toksisimpia PCDD/F-yhdisteitä. Sahan toiminta lopetettiin vuonna 1986. Taulukossa 7 on esitetty alueelta löydettyjen yhdisteiden pitoisuudet. PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet on ilmoitettu myöskin 2,3,7,8-TCDD-ekvivalentiksi (Nordic) laskettuna.

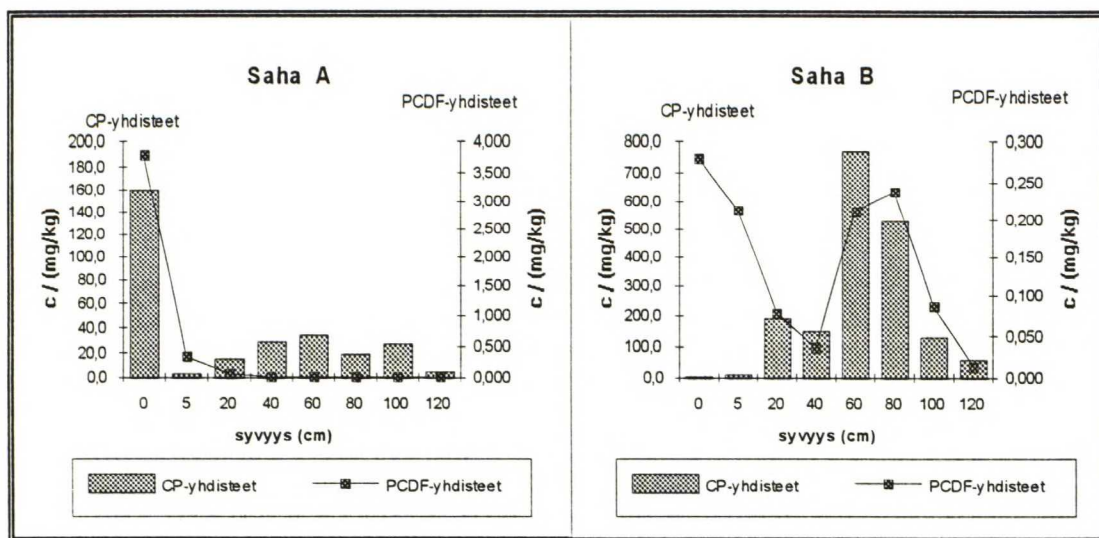
**Taulukko 7.** CP- ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet saha-alueen maaperässä (Kitunen & Salkinoja-Salonen 1990).

CP- ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet (ug/kg) kuivapainossa					
CP	ug/kg	PCDF	ug/kg	PCDD	ug/kg
PCP	390 000	OCDF	3,0	OCDD	6,2
2346-TeCP	730 000	1234678-HpCDF	190	1234678-HpCDD	4,7
2345-TeCP	2 500	1234789-HpCDF	<0,005	1234679-HpCDD	7,1
246-TCP	19	muut HpCDF	140	123478-HxCDD	<0,002
236-TCP	<0,1	123478/123479-HxCDF	0,92	123678-HxCDD	2,1
235-TCP	<0,1	123678-HxCDF	<0,002	123789-HxCDD	0,70
245-TCP	7 500	123789-HxCDF	<0,002	muut HxCDD	7,2
234-TCP	640	234678-HxCDF	<0,002	12378-PeCDD	0,015
345-TCP	1 200	muut HxCDF	110	muut PeCDD	0,9
26-DCP	<0,1	12378/12348-PeCDF	0,082	2378-TCDD	0,002
24-DCP	1 200	23478-PeCDF	0,58	muut TCDD	0,089
35-DCP	0,13	muut PeCDF	27		
23-DCP	<0,1	2378-TCDF	0,002		
34-DCP	24	muut TCDF	0,30		
		2378-TCDD ekv.	2,3	2378-TCDD ekv.	0,34



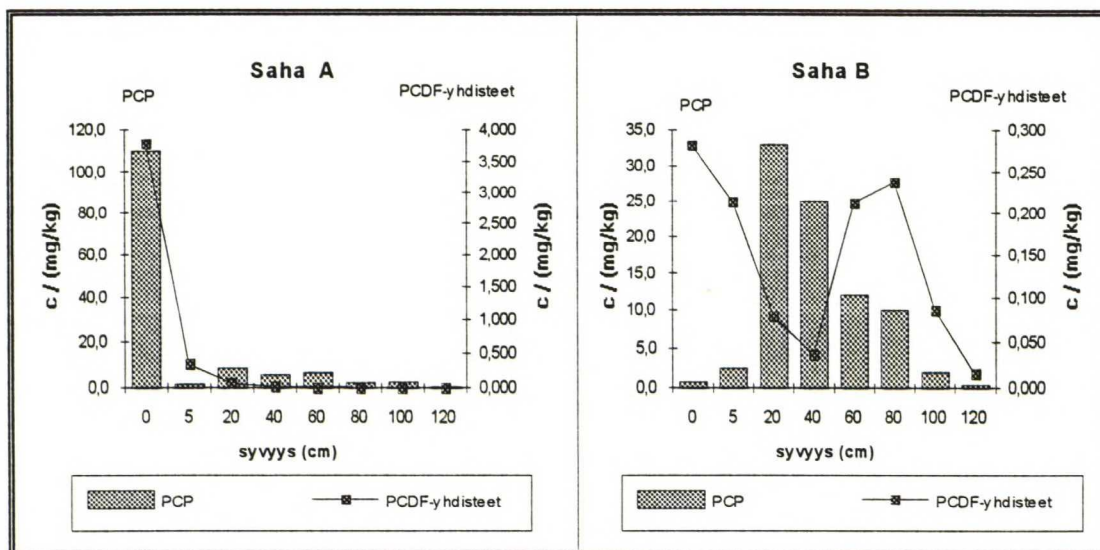
Kuvissa 7 ja 8 käytetään Kitusen ym. (1987) esittämää aineistoa. Kuvassa 7 on esitetty kahdelta eri sahalta A ja B otetuista maanäytteistä mitattujen CP- sekä PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma kasteluaitaiden läheisyydessä 140 cm syvyyteen asti. Kuvassa 8 on esitetty PCP:n ja PCDF-yhdisteiden syvyysjakaumat.

Tutkituilla sahoilla on erilainen maantieteellinen ja geologinen sijainti. Saha A oli ollut käynnissä 3 vuotta ja saha B 20 vuotta näytteidenottohetkellä. Molemmat sahalueet olivat erittäin saastuneita kloorifenoleista (Kitunen ym. 1987). Maaperä sahalla A oli hiekkaa ja soraa 80 cm syvyyteen asti, savea 80-120 cm syvyydessä ja karkeaa soraa 120 cm syvyyden alapuolella. Pintakerroksessa 0-5 cm syvyydellä oli runsaasti orgaanista ainesta. Sahalla B oli hiekkaa ja soraa 40 cm syvyyteen asti. Puun kuorta, lastuja sekä puupölyä 40-120 cm syvyydessä. Huomion arvoista on, että alueen B kloorifenolipitoisuus oli suurin maanpinnan alapuolella. Odotettiin että maanpinta olisi ollut kaikkein pahiten saastunut, koska puunsuojausprosessi oli toiminnassa ja alueella käytettiin Ky-5:tä näytteidenoton aikana. Maaperän pH oli sahalla A 7,0-8,0 ja sahalla B 5,0-5,5 100 cm syvyyteen asti (Kitunen ym. 1987).



Kuva 7. Maaperässä olevien CP- ja PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma kasteluaitaiden läheisyydessä (Kitunen ym. 1987).





**Kuva 8.** Maaperässä olevien PCP:n ja PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien syvyysjakauma kasteluaitaiden läheisyydessä (Kitunen ym. 1987).

Sahalla A PCDF-yhdisteet akkumuloituivat maanpintakerrokseen 5 cm:n syvyydelle (Kitunen ym. 1987). Jo pienikin määrä (5 %) orgaanista materiaalia hidastaa tehokkaasti PCDD/F-yhdisteiden kulkeutumista (Kitunen & Salkinoja-Salonen 1990). Sahalla B maanpintakerroksissa oli vain vähän orgaanista ainesta. Analysoiduissa näytteissä CP- ja PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien suhde oli samanlainen kuin Ky-5:ssä käytettyjen yhdisteiden pitoisuuksien suhde. Maa oli saastunut PCDF-yhdisteistä 1,4 metrin näytteenottosyvyyteen asti. PCDF-pitoisuudet olivat todella korkeat vielä yhden metrin syvyydessäkin. Tuloksia tarkasteltaessa on huomioitava, että saha-alueen piha oli peitetty ajoittain uudella hiekkakerroksella (Kitunen ym. 1987).

## 5.2 Maaperän saastuneisuuden arviointi

### 5.2.1 Jätelaki

Vuoden 1994 alussa voimaantullut jätelaki on toistaiseksi ainoa säädös, joka sisältää erityisen maaperän saastuttamiskiellon: Maaperään ei saa jättää, päästää tai sijoittaa jätettä eikä muutakaan ainetta siten, että seurauksena on sellainen maaperän laadun huononeminen, josta voi aiheutua vaaraa tai haittaa terveydelle tai ympäristölle, viihtyisyyden melkoista vähentymistä tai muu yleisen tai yksityisen edun loukkaus (JL 22 §). Lain perusteiden mukaan tällaisena seurauksena pidetään maaperän laadun huononemista siten, ettei maa-aluetta enää voida käyttää alkuperäiseen tarkoitukseen (Puolanne ym. 1994).

Puhdistamisvelvoite on ensisijaisesti saastumisen aiheuttajalla. Alueen haltijalla on toissijainen puhdistamisvelvollisuus siinä tapauksessa, että hän on sallinut maaperän saastuttamisen tai hankkinut alueen olosuhteissa, joissa hänen olisi pitänyt olla tietoinen alueen kunnosta sitä hankkiessaan. Mikäli alueen haltijan velvollisuutta ei voida pitää kohtuullisena, on kunnalla velvollisuus selvittää alueen puhdistamistarve ja puhdistaa alue (JL 23 §).

Lääni voi määrätä saastuneen alueen puhdistamisesta. Puhdistaminen edellyttää jätelupaa, minkä lääninhallitus käsittelee ympäristölupamenettelylain nojalla (Puolanne ym. 1994). Maaperän saastumistapaukset käsitellään 1.3.1995 alkaen alueellisissa ympäristökeskuksissa. Maaperän saastumiseen, joka on tapahtunut ennen jätelain voimaantuloa, sovelletaan aikaisemman jätehuoltolain säännöksiä ja niiden soveltamisessa muodostunutta oikeuskäytäntöä. Kunnostuksen toteuttaja toimittaa tällöin jätehuoltosuunnitelman hyväksyttäväksi joko alueelliseen ympäristökeskukseen tai kunnan ympäristölautakunnalle (Mikkola & Viitasaari 1995).

### 5.2.2 Monikäyttöä osoittava ohjearvo

Saneeraustoimenpiteiden tarvetta voidaan alustavasti arvioida vertaamalla saastuneeksi epäillyn maaperän haitallisten aineiden pitoisuutta kyseessä olevien aineiden taustapitoisuuksiin alueen lähiympäristössä tai annettuihin luonnontilaisen maan pitoisuuksiin tai ihmiselle vaarattomiin pitoisuuksiin. Aineiden yhteis- ja pitkäaikaisvaikutukset sekä kulkeutuminen, kertyminen ja muuntuminen luonnossa on otettava huomioon (Puolanne 1992).

Vuoden 1991 alussa Ympäristöministeriön toimeksiantama SAMASE-projekti (Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti) kokosi ohjeet maaperän saastuneisuuden arvioimiseksi. Noin 80 terveydelle tai ympäristölle haitalliselle aineelle määrättiin pitoisuusraja maaperän saastuneisuuden arvioimiseksi. Pitoisuusrajan ylittyminen edellytti saastuneeksi epäillyllä alueella riskien kartoittamista ja arviointia sekä usein myös suojaus- tai kunnostustoimia.

Pitoisuusrajat perustuivat hollantilaisten vuonna 1982 julkaisemaan ABC-listaan. Suomalaisissa ohjeissa kehoitettiin vertaamaan mitattuja haitta-ainepitoisuuksia ensisijaisesti saastuneeksi epäillyn alueen lähiympäristön taustapitoisuuteen. Keväällä 1993 päivitettiin Suomessa käytettyjä saastuneen maan ohjearvoja. Päivityksessä käytettiin pääasiassa hollantilaisia C-arvoja (Puolanne ym. 1994).



Monikäytön ohjearvo osoittaa sellaista haitta-aineen pitoisuutta, jota pidetään ihmiselle ja ympäristölle vaarattomana. Alueen maankäytölle ja maamassojen sijoittamiselle ei tällöin aseteta rajoituksia. Monikäytön ohjearvo on asetettu suurimmalle hyväksyttävälle haitallisen aineen pitoisuustasolle. Pienet muutokset ekosysteemissä ovat tällöin jo mahdollisia. Kyseessä on pitoisuustaso, jossa 95 %:ssa ekosysteemiä ei havaita negatiivisia muutoksia (Puolanne ym. 1994).

### 5.2.3 Ohjearvosta väljennetty raja-arvo

Joissakin tapauksissa on tarkoituksenmukaista asettaa monikäyttöä väljemmät kunnostukseen tai muihin vastaaviin jatkotoimenpiteisiin johtavat saastuneisuuden kriteerit. Tällöin alueen maankäyttöä on rajoitettava siten, että maaperän kohonneet haitta-ainepitoisuudet eivät aiheuta vaaraa terveydelle tai ympäristölle. Väljennettyjä ohjearvoja on tarkoitus soveltaa esimerkiksi laajoilla teollisuusalueilla, joilla haitta-aineiden taustapitoisuudet ovat kohonneet. Tällöin väljennetyt raja-arvot asettuvat kyseessä olevan alueen taustapitoisuuden tasolle kuitenkin niin, ettei kohonneista pitoisuuksista aiheudu vaaraa terveydelle (Puolanne ym. 1994).

Taulukossa 8 on esitetty SAMASE-raportissa (SAMASE-projektin loppuraportti) ehdotettuja maan saastuneisuuden arviointiin käytettäviä raja- ja ohjearvoja. Kunnostettavien alueiden ja maamassojen määrä riippuu oleellisesti asetetuista raja-arvoista (Puolanne ym. 1994).

**Taulukko 8.** Maan saastuneisuuden arvioinnissa käytettävät arvot  
(Puolanne ym. 1994).

Haitta-aine	Ohjearvo maaperälle (mg/kg)	Raja-arvo maaperälle (mg/kg)
2-Kloorifenoli	5	50
3-Kloorifenoli	2	30
2,4-Dikloorifenoli	1	50
2,6-Dikloorifenoli	1	30
3,4-Dikloorifenoli	1	50
3,5-Dikloorifenoli	1	30
2,3,5-Trikloorifenoli	2	15
2,4,5-Trikloorifenoli	2	25
2,4,6-Trikloorifenoli	2	10
2,3,4,5-Tetrakloorifenoli	1	60
2,3,4,6-Tetrakloorifenoli	0,4	4
Pentakloorifenoli	0,4	4
Muut kloorifenolit	2	25
2,3,7,8-TCDD	0,00002	0,0005



Vuonna 1990 annettu ohjeellinen raja-arvo kokonaiskloorifenolipitoisuudelle oli 10 mg/kg. SAMASE-raportissa ei sitä ole määritetty. Ohje- ja raja-arvoista voidaan tapauskohtaisesti poiketa kohdekohtaisen riskien arvioinnin perusteella. Nykyiset ohje- ja raja-arvot tulisi ottaa uudelleen tarkasteltavaksi muutaman vuoden kuluttua, jolloin voitaisiin harkita myös ohje- ja raja-arvojen antamista jätelain mukaisena valtioneuvoston päätöksenä. On myöskin varauduttava kunnostettujen alueiden jatkokäsittelyyn olosuhteiden muuttuessa tai vaatimusten kiristyessä (Puolanne ym. 1994).

#### 5.2.4 Raja-arvoja Hollannissa

Hollannissa on tehty ekotoksikologisia selvityksiä haittarajojen laskemiseksi myrkyllisten aineiden pitoisuuksille maassa. Raja-arvoja on annettu vuonna 1982 julkaistussa ABC-listassa. C-arvoja on päivitetty laajan haittavaikutusaineiston perusteella vuosina 1991-1993. Ympäristölle tai terveydelle haitallisen aineen A-arvo edustaa luontaista tai vaarattomana pidettyä maaperän taustapitoisuutta. B-arvon ylittyminen johtaa päästölähteen selvittämiseen sekä alustavaan vaikutusten arviointiin. C-arvo on raja, jonka ylittyminen edellyttää laajaa riskinarviointia sekä monesti suojaus- tai kunnostustoimia. B-arvot ovat huomattavasti C-arvoja alemmat (Salkinoja-Salonen 1993, Puolanne 1994).

Hollannissa toksikologiset raja-arvot maan saastumiselle riippuvat maaperän laadusta: mitä enemmän savea ja/tai orgaanista ainetta, sen suurempi raja-arvo. Hiekalla raja-arvo on pieni, soralla vielä pienempi, huonon pidätyskyvyn ja läpäisevyyden vuoksi. Taulukossa 9 esitetyt arvot ovat C-raja-arvoja, mitkä kuvaavat yhdisteiden vaaraa ihmiselle ja/tai ekosysteemille. Arvot on laskettu keskivertomaalle, jossa on 25 % savea ja 10 % orgaanista ainetta. Jos annetut raja-arvot ylittyvät on saneeraukseen tai muihin toimenpiteisiin ryhdyttävä altistumisen ehkäisemiseksi (Salkinoja-Salonen 1993).

**Taulukko 9.** Raja-arvot maan saastumiselle Hollannissa  
(Salkinoja-Salonen 1993).

	Toksikologiset raja-arvot ( mg/kg maata )		
	ihmiselle	ekosysteemille	yhdistetty
Monokloorifenolit	16	30	10
Dikloorifenolit	34	10	10
Trikloorifenolit	57	10	10
Tetrakloorifenolit	25	10	10
Pentakloorifenolit	76	5	5

Saastuneiden maa-alueiden puhdistuksen päästrategiana on: maa-alue tulisi puhdistaa siten, että aluetta voidaan myöhemmin käyttää mihin tarkoitukseen tahansa ilman lisäkunnostusta. Erityistapauksissa ja suoritettaessa saastuneen maa-alueen puhdistus vapaaehtoisesti, raja-arvot ovat lievempiä (Griffith 1994).

### 5.2.5 Raja-arvoja Saksassa

Saksassa saastuneiden maa-alueiden puhdistukselle asetettavat vaatimukset riippuvat siitä, miten aluetta aiotaan tulevaisuudessa käyttää. Jos alue tulee teollisuuskäyttöön ovat raja-arvot lievemmat kuin asuntoaluetta rakennettaessa (Griffith 1994). Saksassa ehdotetaan taulukossa 10 esitettävää luokitusta PCDD/F-pitoiselle maalle. PCDD/F-pitoisuuden tavoitearvo on alle 5 ng TEQ/kg (Holopainen 1993).

**Taulukko 10.** Saksassa ehdotettu luokitus PCDD/F-pitoiselle maalle (Holopainen 1993).

PCDD/F-yhdisteiden pitoisuus ( ng TEQ / kg )	Maan käytön rajoitukset
5	ei rajoituksia maan käytölle
5 - 40	valppaustila, tutkimuksia ja mittauksia mahdollisesta altistuksesta
> 40	saastelähteet identifioidaan ja päästöt pyritään minimoimaan, viljelyrajoituksia
> 100	rajoituksia lasten leikkipaikoissa pintamaan vaihto leikkipuistoissa ym.
> 1000	samat kuin edellä koskien koko asuma-aluetta
> 10 000	samat kuin edellä riippumatta paikasta



## **B KUNNOSTUSMENETELMÄT**

### **6 YLEISTÄ KUNNOSTUSMENETELMISTÄ**

Sahojen maa-alueet ovat epäsuotuisa ympäristö mikrobitoiminnalle. Ravinteiden, pH:n, lämpötilan, maaperän happitilanteen tai maaperän rakenteen epäsopivuus voivat yhdessä tai erikseen rajoittaa kloorifenolien hajoamista (Valo 1990). Maassa ei ole ehkä ollenkaan hajottajamikrobeja tai niitä on riittämättömästi (Salkinoja-Salonen 1992). Joudutaankin käyttämään erilaisia menetelmiä saastuneiden maa-alueiden kunnostamiseksi.

Kunnostusmenetelmät voidaan jakaa toteutuspaikan mukaan in situ-, on site- ja off site -menetelmiin. In situ -menetelmissä saastunutta maata ei kaiveta tai siirretä pois vaan se käsitellään haitattomaksi alkuperäisellä paikallaan. On site -menetelmissä maamassat kaivetaan ylös ja kunnostetaan paikanpäällä. Off site -menetelmissä saastunut maa kuljetetaan muualle käsiteltäväksi (Puolanne ym. 1994). Jako in situ- ja on/off site -menetelmiin ei ole yksiselitteinen, koska monia kunnostusmenetelmiä voidaan soveltaa molemmilla tavoilla (Jeltsch 1990).

Mikkolan ja Viitasaaren (1995) tekemän selvityksen mukaan 44 sahakiinteistön saastunutta pohjamaata on käsitelty. Saneerattujen kiinteistöjen maamassoista on 27 700 m<sup>3</sup> kompostoitu 36 kohteessa ja 35 000 m<sup>3</sup> läjitetty 16 kohteessa. Ekokem Oy:ssa on selvityksen mukaan poltettu noin 40 m<sup>3</sup> saastunutta maata. Rauma-Repola Oy:n Lahden saha-alueella on varastoituna 536 m<sup>3</sup> dioksiini- ja furaanipitoista maata, mikä on määrä toimittaa käsiteltäväksi Ekokem Oy:lle. Kahdessa kohteessa on kunnostusmenetelmänä käytetty eristämistä.

Kaatopaikka- ja välivarastoalueita koskevia uusia ympäristönsuojeluvaatimuksia valmistellaan siten, että ne vastaavat EU:n kaatopaikkadirektiivin vaatimustasoa. Suomessa tämä merkitsee suurta muutosta maamassojen kaatopaikoilla tapahtuvaan läjittämiseen kiristyvien vaatimusten vuoksi (Seppänen 1992).

Suurin osa uusista kunnostusmenetelmistä perustuu maaperässä suoritettavaan in situ -käsittelyyn, jossa haitallisia aineita poistetaan maaperästä huuhtelemalla tai uuttamalla. Menetelmät voivat myös perustua maaperän in situ -polttoon eli vitrifikaatioon tai in situ -stabilointiin.



## 7 KUNNOSTETTAVA MAA SIIRRETÄÄN (ON/OFF SITE)

### 7.1 Kompostointi

Kompostointi on biologinen prosessi, jossa monilajinen mikrobipopulaatio hajottaa orgaanista materiaalia kosteissa ja aerobisissa olosuhteissa (Paatero 1984). Kompostointi on osoittautunut erittäin tehokkaaksi menetelmäksi hajotettaessa kloorifenoleita biologisesti. Myös käyttökustannukset jäävät alhaisiksi käsittelyprosessin aikana (Häggblom & Valo 1995). Aumakompostointi onkin kloorifenolipitoisen maan käsittelyssä eniten käytössä oleva menetelmä. Saastunut maa kaivetaan ja sijoitetaan 1-3 metriä korkeisiin aumoihin. Ilman kulkeutumisen parantamiseksi kompostoitavaan maahan sekoitetaan kuohkeuttavia aineita, kuten puunkuorta. Tarpeen mukaan komposti varustetaan kastelu- ja ilmastointilaitteilla sekä lämpöä eristävillä kerroksilla. Aumat käännetään määräajoin (Jeltsch 1990).

#### 7.1.1 Olosuhteet aumakompostissa

##### Kosteus

Kompostointia aloitettaessa kosteuspitoisuus on yleensä 55-65 %, kompostoitavan materiaalin mukaan. Kompostoinnille on tyypillistä veden puute prosessin edetessä tapahtuvan haihtumisen vuoksi. Mikrobiologisen aktiviteetin laskusta huomataan merkkejä, jos kosteuspitoisuus on alle 30-35 %. Kosteuden laskiessa nopeasti alle tämän tason, voi prosessi pysähtyä ennenaikaisesti kuivumisen johdosta (Stentiford & Zane 1995).

##### Ravinnetilanne

Kompostiaumoissa hiiltä, typpeä, fosforia, kaliumia ja rikkiä pitää olla riittävästi ja sopivassa muodossa saatavilla (Jeltsch 1990). Jos mikrobeilla on käytettävänä helposti hajoavaa hiiltä energian lähteenä, ne käyttävät sitä mieluummin kuin hajottavat saasteita. Maaperän omien mikrobien stimuloiminen kontrolloimattomin ravinnelisäyksin sisältääkin suuren riskin, mahdollisesti muodostuvien myrkyllisimpien sivutuotteiden kuten anisoliinien, veratrolinien ja dioksiinien vuoksi (Salkinoja-Salonen 1992). Suoritetuissa kompostoinneissa aumoihin on lisätty ravinteina typpeä 250 mg/kg maata ja fosforia 40 mg/kg maata (Häggblom & Valo 1995).

## Happipitoisuus

Hajotuksen tapahtuessa aerobisena prosessina, on maan happipitoisuuden tai hapettavan aineen pitoisuuden oltava riittävän suuri (Jeltsch 1990). Kuorikkeen avulla kompostiaumojen happipitoisuutta parannetaan (Häggblom & Valo 1995).

Häggblomin ja Valon (1995) tutkimuksissa todettiin, että käsiteltäessä maata kompostiaumoissa (leveys 6 m, korkeus 3 m ja pituus 50 m) merkkejä hapettomista olosuhteista aumojen keskiosissa ei havaittu. Aumoja käännettiin yhdestä kahteen kertaa vuodessa.

## Lämpötila

Lämpötilalla on suuri vaikutus hajoamisen edistymiseen. Suomessa maan pintakerroksissa saavutetaan 16 °C:n lämpötila kesällä. Lämpötila laskee alle 0 °C:een 4-6 kuukaudeksi talvella. Aumakomposteissa maamassan lämpötila kohoaa 5-15 °C:ta korkeammaksi kuin ympäristön lämpötila, ja tehokasta mikrobitoimintaa tapahtuu noin kuuden kuukauden ajan (Häggblom & Valo 1995). Optimalue on useimmille mikrobeille 30-40 °C. Hajoamisnopeus lisääntyy karkeasti kaksinkertaiseksi lämpötilan kohotessa 10 °C:lla lämpötila-alueella 5-30 °C (Jeltsch 1990).

## Happamuus

Maan pH säätelee useiden mikro-organismien toimintaa. Liian happamat tai liian emäksiset olosuhteet voivat estää tai hidastaa saasteiden hajoamista (Jeltsch 1990). Vanhoilla saha-alueilla maan pH voi olla hyvinkin alhainen. Valon (1990) tutkimuksissa turvemaan (67 % orgaanista ainetta) pH oli 4,7, mikä on aivan liian alhainen hajottajamikrobien toiminnalle. Kompostoinnin onnistumisen kannalta pH:n on oltava ainakin 6,0.

### **7.1.2 Kompostoitumiseen vaikuttavia tekijöitä**

#### Yhdisteiden myrkyllisyys

Mikrobien on havaittu tarvitsevan mukautumisaikaa ennen kuin ne pystyvät aloittamaan myrkyllisten yhdisteiden tehokkaan hajottamisen. Mikrobit tarvitsevat aikaa lisääntyäkseen riittävästi sekä mukautuakseen ympäristöönsä ilmaantuneisiin toksiineihin ja inhibiittoreihin (Setälä & Assmuth 1990).



Hajotettavien ja mikrobiologiselle toiminnalle myrkyllisten aineiden pitoisuudet eivät saa ylittää mikrobien sietokykyä (Jeltsch 1990). Saatujen tulosten mukaan pentakloorifenolin haitallinen vaikutus mikrobistoon riippuu sen pitoisuudesta ja maatyypistä. Mitä vähemmän maa sisältää orgaanista ainetta, sitä enemmän mikrobisto vaurioituu ja sitä vähäisempi on vaurion palautumismahdollisuus (Setälä & Assmuth 1990). Pentakloorifenolin konsentraation ollessa 100 mg/kg, biohajoamista tapahtuu helposti, mutta 500 mg/kg pitoisuudessa mikrobit eivät enää pysty hajottamaan PCP:tä (Apajalahti, 1987). Maaperässä voi olla mikrobeille myös muita myrkyllisiä yhdisteitä kuten raskasmetalleja (Salkinoja-Salonen 1992).

#### Mikrobien ympppääminen

Jos myrkyllisten yhdisteiden pysyvyys maassa johtuu sitä hajottavien mikrobien puutteesta tai liian pienestä lukumäärästä, voidaan hajotusnopeutta lisätä ympppäämällä näitä mikrobeja maahan. Vaikka tietty mikrobikanta toimisi puhdasviljelmänä laboratoriossa hajottaen yhdistettä tehokkaasti liuoksessa, se ei välttämättä toimi lainkaan ympäristössä. Ympätyjen mikrobien hyödyntämismahdollisuudet riippuvat erityisesti niiden elinkyvystä ympäristössä eli siitä, miten ne pystyvät kilpailemaan maaperässä jo olevien mikrobien kanssa ravinteista ja elintilasta (Häggblom & Salkinoja-Salonen 1993). Mikrobeilla on kaksi erilaista ekologista strategiaa selviytyä maaperässä: R- ja K-strategiat. Taulukossa 11 on esitetty strategioiden ominaisuuksia (Salkinoja-Salonen 1992).

**Taulukko 11.** Organismien selviytymisstrategiat (Salkinoja-Salonen 1992).

Selviytymisstrategia	Kasvunopeus	Substraatin reaktionopeus	Ylläpito energia	Esimerkki mikrobit
R	korkea	matala	korkea	Pseudomonas Bacillus E. coli
K	matala	korkea	matala	Nocardia Arthrobacter Rhodococcus

R-selviytymisstrategian omaavat mikrobit hyödyntävät nopeasti sopivat olosuhteet, mutta eivät selviydy pitkään muuttuvassa ympäristössä. K-strategia on kilpailukykyisempi olosuhteissa, missä ravinteita on rajoitetusti, kuten maaperässä. Gram-positiivinen *Rhodococcus chlorophenolicus* ja Gram-negatiivinen *Flavobacterium* sp. hajottavat yhtä tehokkaasti pentakloorifenolia steriilistä maasta laboratorio-olosuhteissa. Maaperässä *R. chlorophenolicus*-kanta hajottaa



kloorifenoleita vuoden ajan *Flavobacterium* sp.-kannan säilyessä vain päiviä (Salkinoja-Salonen 1992, Häggblom & Salkinoja-Salonen 1993).

Erilaiset maaperät reagoivat erilailla bakteeriympäykseen. Hiekkaisissa maissa (<1 % orgaanista hiiltä) 500 solua *R. chlorophenolicus* / g maata aiheuttaa havaittavaa pentakloorifenolin hajoamista, mutta turvepitoisessa maassa tarvitaan 100 kertaa enemmän soluja, jotta saavutettaisiin samanlainen spontaani pentakloorifenolin mineralisaatio (Salkinoja-Salonen 1992). Jos maassa on jo riittävästi kloorifenoleita hajottavia organismeja, ei ympäätminen nopeuta hajoamista. Laboratoriokokeissa on osoitettu, että useimmissa maamassoissa tarvitaan enemmän kuin  $10^7$  aktiivista bakteeria / g maata, jotta varmistettaisiin tehokas hajotustoiminta (Häggblom & Valo 1995). Käytettäessä tarvittavaa suurempaa määrää ymppeä (10 miljoonaa solua tai enemmän / g maata) pystytään luultavasti poistamaan jotkut alkuperäisen ympäristön ei toivotut reaktiot, joista syntyisi toksisempia yhdisteitä (Salkinoja-Salonen 1992).

Vaikka itse bakteeri saattaisi säilyä ympäristössä, sen hajotuskyky voi kadota. Jos hajotusominaisuus on plasmideissa (kromosomista erillinen DNA-molekyyli), bakteeri saattaa helposti menettää hajotuskykynsä silloin, kun siitä ei ole lisääntymiselle hyötyä valintapaineiden puuttuessa (Häggblom & Salkinoja-Salonen 1993).

Immobilisaatiossa solut kiinnitetään huokoiseen, kiinteään kantaja-aineeseen, mikä suurentaa mikrobien elinvoimaisuutta maassa (Häggblom & Valo 1995). Immobilisoidut solut pysyvät halutussa paikassa, huokoinen kantajamateriaali suojaa niitä muita mikrobeja vastaan ja soluille pystytään näin luomaan sopiva mikroympäristö hajotustoiminnalle (Saastamoinen 1992). Polyuretaanivahto ja kuorike ovat osoittautuneet hyviksi kantaja-aineiksi (Häggblom & Valo 1995). Polystyreeni, motmorilloniitti ja puunlastut kantaja-aineena eivät ratkaisevasti paranna immobilisoitujen solujen aktiivisuutta vapaisiin soluihin verrattuna (Saastamoinen 1992).

*R. chlorophenolicus*-solujen suojaaminen saalistajaeliöiltä immobilisoimalla ne polyuretaaniin parantaa saastuneen maan puhdistustulosta huomattavasti ja bakteereita löytyy maasta vielä vuoden kuluttua ympäyksestä. Immobilisoinnissa käytettävien bakteerimäärien täytyy olla suuria,  $10^6$ - $10^8$  solua / g maata (1 litra viljelmää / m<sup>3</sup> maata), koska *R. chlorophenolicus* ei juuri lisäännä immobilisoituna (Saastamoinen 1992).

### Sorbtio-desorbtio (orgaanisen aineen vaikutus)

Sorbtio on aineen poistumista liuoksesta millä tahansa mekanismilla. Sorbtion käänteisreaktio on desorptio. Sorptio- ja desorptioajat vaihtelevat minuuteista tunteihin ja joillakin yhdisteillä jopa useisiin päiviin (Palm 1993).

Kloorifenolit esiintyvät maaperässä pääasiassa fenolaattianionimuodossa, koska maaperän pH on yleensä suurempi kuin kloorifenolien ionisoitumisvakiot. Fenolaatti-ionimuodossa kloorifenolien sorptio maaperään on paljon hitaampaa kuin molekyyliomuodossa. Alkalisessa maaperässä pentakloorifenoli hajoaa 2-4 kertaa nopeammin kuin happamissa olosuhteissa. Kloorifenolien sitoutuminen on voimakkainta pH-alueella 4,6-5,1 (Palm 1993).

Tutkimuksissa on havaittu, että 2,4-dikloorifenolilla, 2,4,6-trikloorifenolilla ja pentakloorifenolilla saastuneen maan kloorifenolipitoisuudet laskevat nopeasti kahdeksan ensimmäisen päivän aikana. Pitoisuuksien lasku johtuu lähes kokonaan sorptiosta ja vain osittain biologisesta hajoamisesta. Desorptio on paljon hitaampi reaktio kuin sorptio (Palm 1993).

Myös maaperän laadulla on suuri vaikutus kloorifenolien sorptioon. Tasapainotilan sorptiovakio  $K_p$  kasvaa maaperän laadun mukaan seuraavasti: vähäsavinen maa < savinen maa < humuspitoinen hiekka < humusrikas hiekka < turve. Kyseessä on maaperän orgaanisen aineen pitoisuuden kasvu (Palm 1993).

Orgaanisen seosaineen tarkoituksena on parantaa kompostimassan ilmavuutta ja toimia mikrobien kasvualustana sekä varata lämpöä. Orgaaninen seosaine sitoo myös itseensä maa-aineksen sisältämiä kloorifenoleja. Suomessa toteutetuissa kompostointihankkeissa on käytetty seosaineena yleisimmin puun kuorta, sahanpurua tai haketta. Tarvittavan seosaineen määrä riippuu lähinnä käsiteltävän maa-aineksen tiiviyydestä ja kloorifenolipitoisuudesta (Mikkola & Viitasaari 1995).

Apajalahden (1987) tekemissä tutkimuksissa havaittiin sekabakteerikannan sietävän pentakloorifenolia kymmenkertaisen määrän, jos kuoriketta oli läsnä. Kuorikkeen läsnäolo suojaa kloorifenoleita hajottavia mikrobeja pentakloorifenolin toksisilta vaikutuksilta. Suojaava vaikutus johtuu kloorifenolin reversiibelistä adsorptiosta kuoren kautta nesteeseen.



### 7.1.3 Kloorifenolien hajotus bakteerien avulla

Valon ym. (1984) tutkimuksissa seurattiin vahvasti saastuneen maan kompostoitumisessa tapahtuvaa kloorifenolipitoisuuden laskua. Tulokset on esitetty taulukossa 12. Tutkitulla sahalla oli käytetty puunsuoja-aineita 20 vuotta. Kompostoitavaa turvemaata oli 300 m<sup>3</sup> ja se sisälsi 67 % orgaanista ainetta. B-aumaa, mikä oli pääosin turvemaata, ympättiin liukoisessa muodossa olevalla sekaviljelmällä ja C-aumaa ympättiin kuorikkeeseen kiinnitetyllä sekaviljelmällä (Valo 1990).

**Taulukko 12.** Kloorifenolipitoisuus kompostiaumoissa (Valo 1990).

Kloorifenolipitoisuus (mg/kg)			
Ajankohta	A-auma	B-auma	C-auma
8/1985	9000	8000	5500
6/1986	2200	1380	1060
9/1987	1500	700	86
4/1989	900	314	70

Taulukossa 13 esitetyistä tuloksista voidaan seurata viiden suomalaisen sahan maamassojen kompostoinnissa tapahtunutta kokonaiskloorifenolipitoisuuden laskua. Komposteissa B ja C käsiteltiin samalta sahalta tuotua maamassaa. Kokonaiskloorifenolipitoisuuteen laskettiin 2,4,6-trikloorifenolin, 2,3,4,6-tetrakloori-fenolin ja pentakloorifenolin pitoisuudet (Häggblom & Valo 1995).

**Taulukko 13.** Kloorifenolipitoisen maan kompostoinnin tuloksia (Häggblom & Valo 1995).

Komposti	Tilavuus (m <sup>3</sup> )	Maalaji	Käsittelyaika (kuukausia)	CP-pitoisuus (mg/kg)
A	50	hiekkä	0	212
		19 % org.ainetta	16	16
B	300	turve,kuorike	0	9000
		75 % org.ainetta	45	730
C	10	turve,kuorike	0	5500
		75 % org.ainetta	25	70
D	200	hiekkä,siltti	0	360
		vähän org.ainetta	24	50
E	200	hiekkä,siltti,savi vähän org.ainetta	0	790
			11	110
			24	16
			34	10
F	70	kuorike 80 % org.ainetta	0	8520
			13	4950
			23	84
			32	18



Kompostissa B maamassan pH oli 4,7 ja se neutraloitiin noin 6,5:ksi. C-komposti ympättiin kuorikkeeseen kiinnitetyllä sekaviljelmällä. E-komposti ympättiin *Mycobacterium chlorophenolicus*ella  $10^6$  solua / g maata (märkäpaino). F-komposti ympättiin aloitettaessa kompostointi sekä 13 kuukauden kuluttua *Mycobacterium chlorophenolicus*  $10^6$  solua / g maata (märkäpaino) (Hägglom & Valo 1995).

Epäorgaanisessa maassa kloorifenolipitoisuus ei yleensä ylitä 1000 mg/kg:ssa mineraaliaineksen heikomman kloorifenolien sitomiskyvyn vuoksi, kun sen sijaan orgaanisessa maassa pitoisuudet voivat olla kymmenkertaisia (Valo 1992). Tarkasteltaessa kompostissa E tapahtuvaa kloorifenolipitoisuuden laskua havaitaan, että pieniin kloorifenolipitoisuuksiin pääsemisen kestää todella kauan verrattuna suurten pitoisuuksien puoliintumiseen. Kompostointi tuloksista saadaan kloorifenolien puoliintumisajaksi orgaanisessa maassa 6-10 kuukautta ja epäorgaanisessa maassa 2-12 kuukautta (Valo 1992).

Useita tutkimusprojekteja on käynnistetty kompostoitumisprosessin nopeuttamiseksi. Vääksyn sahalla aloitettiin vuonna 1993 yhteistyössä Metsä-Serlan tutkimusosaston ja SYKE:n biotekniikkaryhmän kanssa kloorifenolitutkimusprojekti, jonka tarkoituksena on luoda ohjeita tehokkaaseen kloorifenolikompostointiin. Kolmevuotinen projekti kuuluu EU-tutkimushankkeisiin. Tutkimustyössä käytetään hyväksi Ylä-Savon sahan ensimmäisestä saneerausvaiheesta saatuja kokemuksia. Sahalla ollut kloorifenolikomposti toimi hyvin ja kompostissa olleita tehokkaita kloorifenolihajottajia käytetään hyväksi sekoittaen kompostoitua maata Vääksyn saha-alueen puhdistettavaan maahan.

Vääksyn saha-alueelle rakennetuissa pilotkomposteissa tutkittiin neljää noin  $13 \text{ m}^3$  kokoista koeaumaa. Kahden erilaisen ympin vaikutusta kloorifenolihajotukseen verrattiin maan luontaisten mikrobien kykyyn hajottaa kloorifenoleja. Yli 90 % kloorifenoleista poistui viiden kuukauden pilotkompostoinnin aikana. Ympin lisääminen ei vaikuttanut hajotusnopeuteen, koska kompostoitavassa maan ja kuoren seoksessa oli jo riittävästi mikrobeja. Haitallisia muuntumistuotteita ei koeaumoissa syntynyt. Aumojen huolellinen hoito ja optimoidut olosuhteet vaikuttivat pilotkompostoinnin onnistumiseen. Aumoja hoidettiin kesän ajan kaksi kertaa kuukaudessa ja sen jälkeen kerran kuukaudessa marraskuun loppuun. Vääksyn sahalla aloitettiin täysmitta-kaavainen kompostointi 3.7.1995 (Jørgensen 1995, Lappalainen 1995).

### 7.1.4 Kloorifenolien hajotus sienimenetelmällä

Rauma-Repola Oy:n Lahden sahan 4800 m<sup>3</sup> kloorifenoleilla saastunutta maata käsiteltiin kompostoimalla Biotat Ltd:n ja Valtameri Osakeyhtiön toimesta. Komposteissa käytettiin ympäristössä ollessa esikasvatettua *P. chrysosporium* valkolahosientä. Kompostiaumat A ja B koottiin syksyllä 1992, ja kesällä 1993 perustettiin aumat C ja D. Aumojen lämpötilaa mitattaessa todettiin, että se oli jatkuvasti 10-15 °C korkeampi kuin ympäristön lämpötila. Taulukossa 14 on esitetty kokonaiskloorifenolipitoisuuden seurantalukoksia suoritettuna kompostoinnin aikana. Kompostiaumojen kloorianisoli- ja klooriveratrolipitoisuudet olivat koko kompostoinnin ajan alle havaitsemisrajan (Holroyd ym. 1994, Mikkola & Viitasaari 1995).

**Taulukko 14.** Rauma-Repola Oy:n Lahden sahan kompostiaumojen kloorifenolipitoisuudet (Mikkola & Viitasaari 1995).

Kokonaiskloorifenolipitoisuus (mg/kg)				
Ajankohta	Auma A	Auma B	Auma C	Auma D
9/92	203,1	173,2		
4/93	141,5	106,9		
8/93	72,0	27,5	83,7	37,6
10/93	57,6	13,6	12,0	10,9
4/94	28,1	12,1	10,0	8,9

Holroyd ym. (1994) tekemissä laboratoriokokeissa on osoitettu 15 viikon aikana 80 %:n lasku kokonaiskloorifenolipitoisuudessa alkupitoisuuden ollessa 750 mg/kg. Sienikannan esiviljely ennen sen sekoittamista saastuneeseen maa-ainekseen tarjoaa mikro-organismeille suojan kemiallisten saasteiden toksisuutta vastaan, ja näin korkeampien kloorifenolipitoisuuksien käsittely on mahdollista. Saastuneen maan käsittely sienimenetelmällä mahdollistaa hajoamisprosessin jatkumisen myös talvella, mikä lyhentää vaadittua käsittelyaikaa.

Kloorifenoleista on havaittu syntyvän dioksiineja ja furaaneja valkolahosientien ja niiden peroksidaasientsyymien katalysoimista reaktioista. Mahdollisesti syntyvät dioksiinit ja furaanit rajoittavat valkolahosientien käyttöä kloorifenolipitoisen maan puhdistamisessa (Salkinoja-Salonen 1992).



## 7.2 Stabilointi

Saastuneen maan stabiloinnilla tarkoitetaan haitta-aineen sitomista fysikaalisin tai kemiallisin keinoin maaperän rakenteeseen siten, että niiden kulkeutuminen ympäristöön estyy (Puolanne ym. 1994). Stabilaatio voidaan jakaa fiksaatioon, kiinteytykseen ja koteloimiseen (Jeltsch 1990).

Fiksaatiolla tai immobilisaatiolla tarkoitetaan saasteiden kemiallista kiinnittämistä maahiukkasiin tai saasteiden kemiallisen koostumuksen muuttamista vähemmän liukenevaan muotoon.

Kiinteytyksellä tarkoitetaan saastuneiden maa-ainesten ja saastehiukkasten kiinnittämistä fysikaalisin keinoin maaperän rakenteeseen niin, että niiden liukeneminen ja kulkeutuminen ympäristöön estyy. Yleensä vaikutetaan maaperän ominaisuuksiin, kuten vedenläpäisevyyteen eikä suoraan hiukkasiin. Sideaineina on käytetty sementtiä, vesilasia, kalkkia, potsolaaneja sekä orgaanisia polymeereja.

Koteloiminen käsittää kaikki menetelmät, joilla pyritään ympäröimään saastehiukkaset tai saastuneet maarakeet saasteiden leviämistä estävillä aineilla. Sideaineina on käytetty termoplasteja, asfalttia ja parafiineja (Jeltsch 1990).

Stabilointimenetelmillä pyritään parantamaan maan kantavuutta ja vakavuutta, vähentämään maan vedenläpäisevyyttä ja veden suotautumista, estämään tuulieroosiota sekä vähentämään sade- ja valumavesien aiheuttamaa huuhtoutumista (Jeltsch 1990). Tavoitteena olisi muuttaa likaantunut maamassa lujitetuksi tuotteeksi, joka mekaanisten ominaisuuksiensa ja ympäristövaikutustensa osalta soveltuu käytettäväksi sijoituskohteissa tuki-, suoja- ja tiivistysrakenteina teiden ja katujen alusrakenteisiin, täyttöihin, meluvalleihin, kaatopaikka-alueisiin, kompostointikenttiin ja hyötyjätteen keräilyalueisiin (Mattila 1995).

Lohja Rudus Oy toteutti Rauma-Repolan Vesijärven rannalla olevan entisen saha-alueen saneerauksen. Saha-alue oli ollut teollisuuskäytössä yli sata vuotta. Maaperästä löytyi kloorifenolien lisäksi dioksiineja, furaaneja ja raskasmetalleja. Käsiteltävät maamassat kuljetettiin Lahden Kujalan kaatopaikalle, missä niihin sekoitettiin haitta-aineita sitovia sideaineita ja kemikaaleja minkä jälkeen seos levitettiin 30 cm:n paksuiseksi pohjarakenteeksi. Saastuneita maamassoja käsiteltiin 4 500 000 kg. Kaikkiaan 2 400 m<sup>3</sup>:n betonimassasta saatiin 6 600 m<sup>2</sup> kenttäpintaa, mikä asfaltoitiin levityksen jälkeen (Mattila 1995).



Nokiella sijaitsevalla Nokia Oy:n entisellä Sattulan saha-alueella aloitettiin 1991 saha- ja kyllästämöalueen saneeraus. Alueelta käsiteltiin 250 m<sup>3</sup> puunsuoja-aineen saastuttamaa maa-ainesta sekä kyllästämörakennuksen purkujätettä betonoimalla Partek Oy:n toimesta. Betonoidut massat sijoitettiin kenttärakenteena Nokian kaupungin kaatopaikka-alueelle (Mikkola ja Viitasaari 1995, Paatero 1992).

Modifioitua savea käytetään haitallisen kemikaalin sitojana. Tällöin saveen 'istutetaan' orgaaninen osa, joka muuttaa mineraalin hydrofobiseksi. Saven luonne muuttuu ja sen kyky sitoa orgaanisia myrkyjä kasvaa ja orgaanisten aineiden liikkuvuutta voidaan oleellisesti alentaa. Seoksen pitkäaikaissäilyvyys ja yhtenäisyys varmistetaan kiinteyttämällä maaseos. Kiinteytetyssä maassa olosuhteet voidaan säilyttää muuttumattomina (Keppo 1995). Vaativissa kohteissa jälkiseurantaan saattaa sisältyä porausnäytteiden ottoa, koekappaleiden tekoa sekä valumavesien analysointia. Porausnäytteistä tai koekappaleista tehdään puristuslujuusmittauksia, joilla seurataan lujuuden kehitystä sekä liukoisuustestit (Paatero 1992).

Yleisesti kustannuksista voidaan todeta, että sideainekustannukset ovat 100-200 mk/m<sup>3</sup> ja massan ekobetonointikustannukset 300-700 mk/m<sup>3</sup>. Kaikki tapaukset ovat kuitenkin erilaisia ja kokonaiskustannuksia arvioitaessa on huomioitava, että usein kyseeseen tulee jätemateriaalin hyötykäyttö erilaisissa kenttä-, tie- ja täyttörakenteissa, jolloin nettokustannukset saattavat jäädä pieniksi (Paatero 1992).

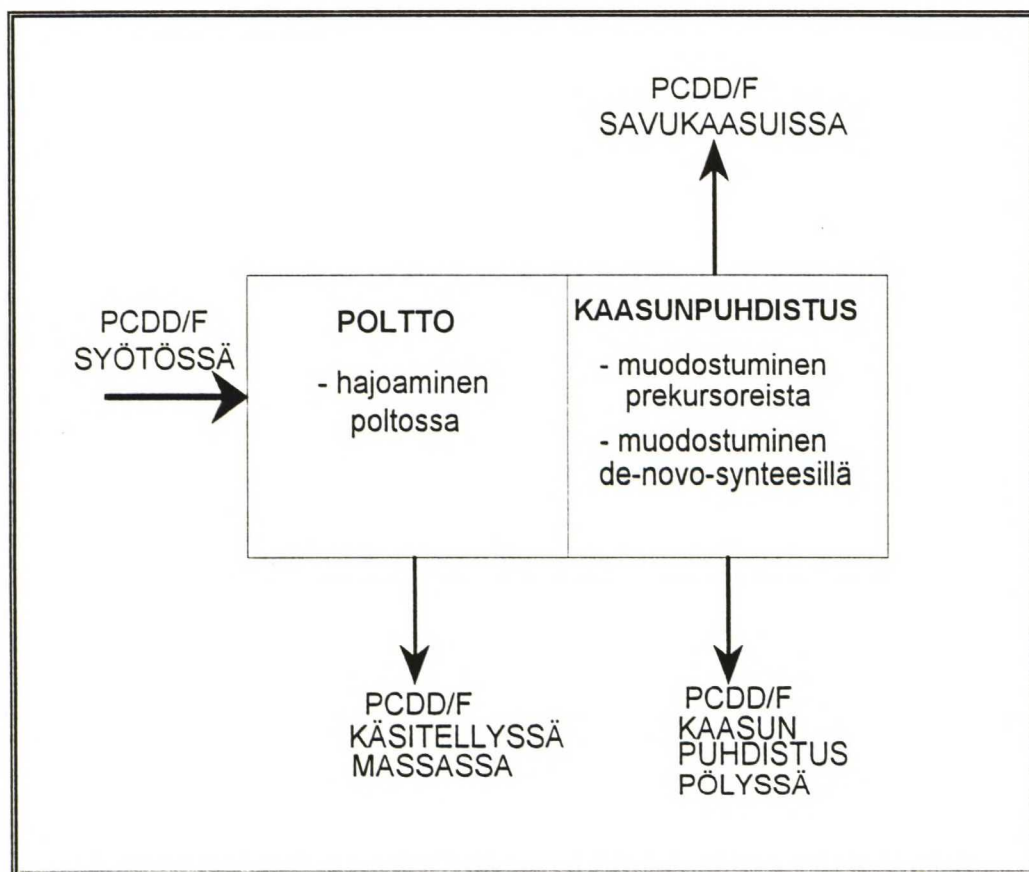
Stabilointitöiden luotettavuuden takaamiseksi ympäristövaikutusten arvioinnin suorittajana on oltava puolueeton asiantuntija. Esimerkiksi VTT:llä on mahdollisuus liukoisuustestien avulla arvioida stabiloidun materiaalin ympäristövaikutukset ja samalla ottaa huomioon sijoitusratkaisu rakenneteknisine selvityksineen (Paatero 1992). EPA on testannut useita sementti- ja asfalttiseoksia ja todennut sementin olevan parempi sideaine kuin asfaltin. Samalla todettiin sementtiseosten vuotavan. Betonointi ei ole nykyisen tietämyksen mukaan suositeltava eristysmenetelmä orgaanisille aineille (Holopainen 1993).

### 7.3 Terminen käsittely

Termiset käsittelymenetelmät ovat uuton ohella yleisimpiä ulkomailla käytettyjä saastuneen maan käsittelymenetelmiä. Termiset käsittelymenetelmät ovat oikein toteutettuina varmatoimisia ja tehokkaita ja niillä voidaan käsitellä melkein kaikkia maalajeja riippumatta maan humus- ja hienoainespitoisuudesta. Menetelmien ongelmana on suuri energiantarve (Puolanne ym. 1994).

Saastuneiden maamassojen termisessä käsittelyssä korotetun lämpötilan (200-3000 °C) avulla saadaan aikaan fysikaalisia ja kemiallisia prosesseja, joilla haitalliset aineet poistetaan maasta. Yleensä termisiä menetelmiä käytetään orgaanisilla aineilla saastuneiden maamassojen käsittelyyn. Haitalliset orgaaniset yhdisteet voivat joko haihtua, muuttua toiseksi orgaanisiksi yhdisteiksi, hajota täydellisesti tai eliminoidua edellisten ilmiöiden yhteisvaikutuksesta. Tärkeimmät prosessiparametrit ovat lämpötila sekä polttokammion happipitoisuus (Salonen 1995).

Hävitettäessä dioksiineja ja furaaneja sisältäviä maamassoja on lämpötilan suhteen oltava tarkka, koska liian alhaisissa lämpötiloissa käsiteltävän maamassan dioksiinipitoisuus voi lisääntyä. Dioksiinien ja furaanien täydelliseen poistumiseen maamassasta tarvitaan vähintään 550-800 °C:een lämpötila. Käsittelyssä syntyvän savukaasun jälkipolttolämpötilan on oltava riittävän korkea yli 950 °C. Prosessissa on oltava myös riittävä viipymä ja sekoittuminen, jotta maamassasta haihtuneet haitta-aineet ja niiden hajoamistuotteet voidaan poistaa täydellisesti. Kuvassa 9 on esitetty PCDD/F-yhdisteiden polton yhteydessä syntyvät materiaalivirrat (Salonen 1995).



Kuva 9. PCDD/F-yhdisteiden polton yhteydessä syntyvät materiaalivirrat (Salonen 1995).

Klooripitoisia jätteitä poltettaessa PCDD/F-yhdisteiden muodostumista ei voida täydellisesti estää. Käytettävässä savukaasujen puhdistusjärjestelmässä yhdisteet adsorboidaan esimerkiksi aktiivihiilisuodattimen avulla (Salonen 1995).

Ekokem Oy:n polttolinjoilla voidaan kloorifenoleilla, dioksiineilla ja furaaneilla saastunutta maata käsitellä 1000-6000 kg/h. Maamassojen käsittelyhintaa on 2000-5000 mk/1000 kg (Salonen 1995).

Polttamista käytetään paljon dioksiinipitoisen maan saneerausmenetelmänä, mutta käsittelykulut ovat korkeat. Polton yhteydessä syntyvä jäännöstuhka pitää loppusijoittaa, sekä poltettavaksi kuljetetut maan pintakerrokset pitää usein korvata muilla maamassoilla (Stringer & Johnston 1993).



## 8 KUNNOSTETTAVAA MAATA EI SIIRRETÄ (IN SITU)

### 8.1 Mikrobiologiset menetelmät

Mikrobiologisten menetelmien edut ovat niiden yleensä yksinkertainen järjestely, halpa suoritus ja energiaa säästävää toimintaa. Niitä voidaan soveltaa jo hyvin pienillä pitoisuuksilla, mutta maaperän epähomogeenisuus ja saasteiden suuret pitoisuusvaihtelut voivat huonontaa puhdistustulosta.

Saasteiden syvyysjakauman mukaan voidaan soveltaa pelkästään kohteen pinnalle kohdistuvia menetelmiä tai varsinaisia in situ -menetelmiä, joihin liittyy useimmiten hydraulisia toimenpiteitä. Hydraulisten toimenpiteiden tarkoituksena on ravinteiden ja hapen kuljetus saasteiden läheisyyteen sekä saasteiden huuhteleminen pumpattavaan ja erillisessä prosessissa puhdistettavaan pohjaveteen.

Ennen kunnostuksen aloitusta on tutkittava:

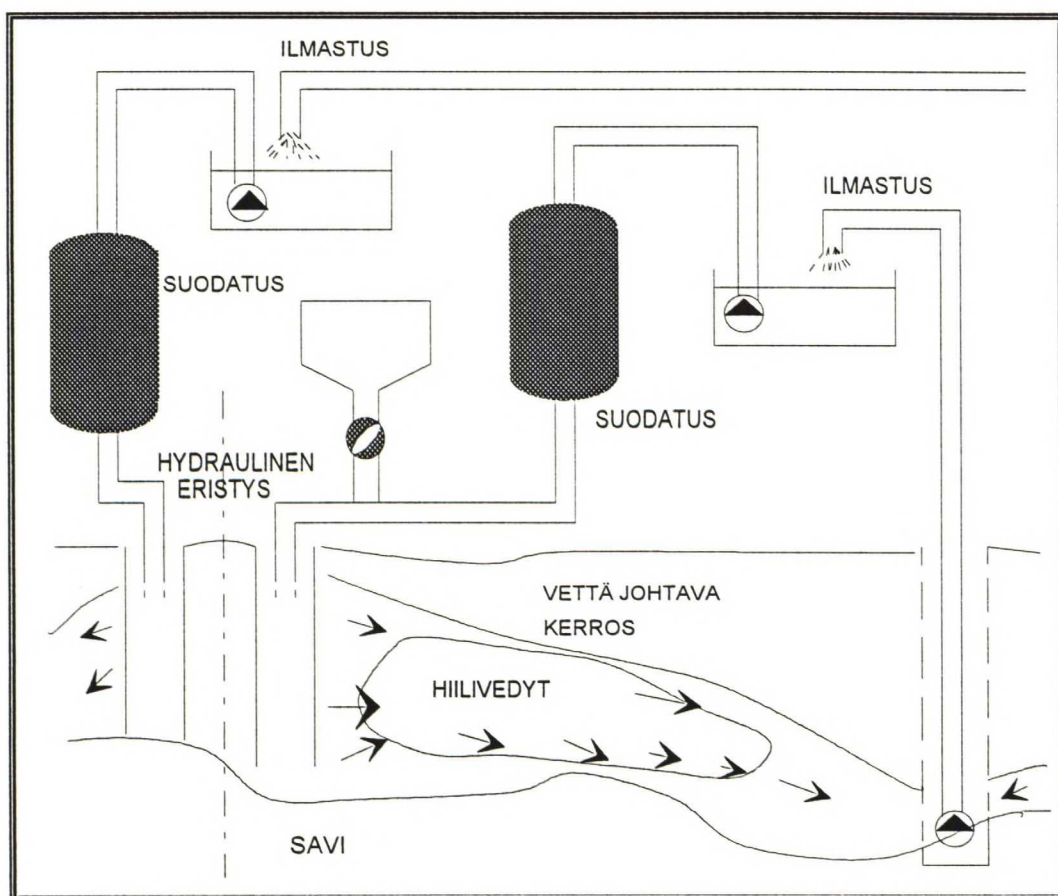
- Saasteiden laatu, saasteiden pitoisuudet ja jakauma maaperässä
- saasteiden ja kunnostuksessa käytettävien aineiden ja toimenpiteiden fysikaaliset, kemialliset ja biologiset vaikutukset ympäristöön
- virheellisen toiminnan, prosessivaikeuksien, sivureaktioiden ym. vaikutus kunnostustulokseen
- pohjaveden ja ympäristön mahdollinen pilaantuminen kunnostuksen seurauksena.

Pintakerroksessa olevien saasteiden käsittelyssä käytetään yksinkertaisia in situ -menetelmiä, ilman hydraulisia toimenpiteitä, mikäli käsiteltävän maakerroksen paksuus ei ylitä muutamaa desimetriä. Tarpeelliset ravinteet ja mikro-organismit levitetään maan pinnalle tai sekoitetaan koneellisesti maan pintakerrokseen. Menetelmät soveltuvat vain hyvin läpäiseviin maalajeihin ja helposti hajoaviin saasteisiin. Saavutetut puhdistustulokset ovat kuitenkin heikkoja (Jeltsch 1990).

Useimmat syvemmillä maaperässä oleviin saasteisiin soveltuvat mikrobiologiset in situ -menetelmät perustuvat veden kiertoon. Maaperässä olevien saasteiden poisto suoritetaan kierrättämällä biotoiminnalle tarpeellisia aineita sisältävää vettä saastuneen kohteen läpi. Kiertovesi puhdistetaan ennen jälleenimeytystä tai päästämistä vesistöön. Myös saastunut pohjavesi joudutaan yleensä puhdistamaan, jos saastunut kohde sijaitsee osittain tai kokonaan pohjaveden pinnan alla.

Veden puhdistus suoritetaan erillisessä yksikössä maan päällä. Maaperässä tapahtuvien prosessien seuraaminen, veden virtaamisen mallintaminen ja eri aineiden massalaskelmat ovat in situ -käsittelyn oleellinen osa.

Hapen suora lisäys pohja- tai kiertoveteen ilmastoinnin avulla on yleistä hapen saatavuuden parantamiseksi. Menetelmä ei kuitenkaan sovellu suurten saastepitoisuuksien käsittelyyn saasteiden hajoamiseen tarvittavan tarpeellisen happimäärän vuoksi. Tehokkaampaa on erilaisten happea sisältävien kemikaalien lisäys kiertoveteen. Tällöin käytetään vetyperoksidia ( $H_2O_2$ ), nitraattisuoloja ( $NO_3^-$ ) ja otsonia. Nitraatin käyttöä rajoitetaan usein pohjaveden suojelun vuoksi. Kuvassa 10 on esitetty veden kiertoon perustuvat mikrobiologisen in situ -kunnostuksen periaate (Jeltsch 1990).



Kuva 10. Mikrobiologinen in situ -kunnostus (Jeltsch 1990).

Kunnostus jakautuu kahteen osaan. Pumppaamalla poistettu pohjavesi puhdistetaan ilmastoinnin ja aktiivihiilisuodatuksen avulla. Nitraattilisäyksen jälkeen pohjavesi imeytetään jälleen kiertovetenä maahan. Imeytyspisteen läheisyydessä imeytetään



samalla puhdasta tai puhdistettua vettä. Näin syntyvä hydraulinen vedenjakaja suojaa ympäröivää pohjavettä.

In situ -käsittelyn yhteydessä suurimpana riskitekijänä pidetään saasteiden entistä laajempaa leviämistä ympäristöön pohjaveden kautta (Jeltsch 1990). Yleinen ongelma on puhdistustuloksen ja maaperän jäännöspitoisuuksien mittaaminen. Käytettävän menetelmän soveltuvuudesta kunnostettavaan kohteeseen on tehtävä perusteellisia tutkimuksia ennen kuin siirrytään täyden mittakaavan hankkeisiin. Todellinen käsittelyteho selviää usein vasta tällöin (Puolanne ym. 1994).

## 8.2 Uutto

Uutolla (= maaperän pesulla) tarkoitetaan sekä saastuneen maaperän huuhtelemista, in situ -uutto, että irrotetun maa-aineksen käsittelyä uuttolaitteistossa (Puolanne ym. 1994). In situ -uutolla käsitetään saasteiden liukenemista kohteen läpi suotautuvaan uuttonesteeseen, hydraulisilla toimenpiteillä suoritettua likaantuneen uuttonesteen keräämistä ja sen poistoa maaperästä, uuttonesteen puhdistusta sekä saasteiden mahdollista jälkikäsittelyä (Jeltsch 1990).

Uuttamisen avulla tapahtuvassa puhdistamisessa saastuttavat aineet siirtyvät nestefaasiin ja ne poistetaan uuttonesteen mukana. Saasteiden siirto nestefaasiin voi tapahtua kahdella eri tavalla:

1. Hiukkasina esiintyvät tai hiukkasiin adsorboituneet, uuttonesteeseen heikosti liukenevat tai liukenemattomat yhdisteet muodostavat suspension tai kolloidin uuttavan nestefaasin kanssa. Suspendoitumista voidaan tehostaa erilaisilla tensideillä. Saastuneiden partikkelien erottaminen perustuu eroihin raekoossa, laskeutumisnopeudessa, pintaominaisuuksissa tai näiden ominaisuuksien yhdistelmiin. Käsittelyssä poistetaan huomattava osa maan hienoaineksesta, mikä rajoittaa menetelmän käytön vain karkeimpiin maalajeihin.

2. Haitallisten aineiden liuetessa uuttonesteeseen, liukenemista voidaan tehostaa erilaisilla kemikaaleilla. Tällöin saastuttavan aineen tai uuttoon käytettävän veden ominaisuudet muuttuvat liukenemisen kannalta sopivammiksi. Kemikaalit voidaan lisätä joko erillisessä käsittelyvaiheessa tai suoraan uuttonesteeseen. Saasteiden erotus uuttonesteestä tapahtuu yleensä saostamalla (Puolanne ym. 1994).



In situ -käsittely edellyttää, että maaperä on riittävän homogeeninen ja läpäisevä ( $K = 10^{-2}$ - $10^{-4}$  m/s). Uutto sopii parhaiten humus- ja hienoainespitoisuudeltaan köyhään hiekkamaahan. Hienoaines tuottaa ongelmia uuttolaitteilla suoritettavissa uutoissa, joten hienoaineksen pitoisuus maaperässä ei tällöin saa ylittää 30 %. Hiekan ominaispinta-ala ja siitä riippuva saasteiden potentiaalinen pidättymisalue on suhteellisen pieni ja hiekka erottuu laskeutuksessa helposti uuttoneesteestä (Jeltsch 1990, Puolanne ym. 1994).

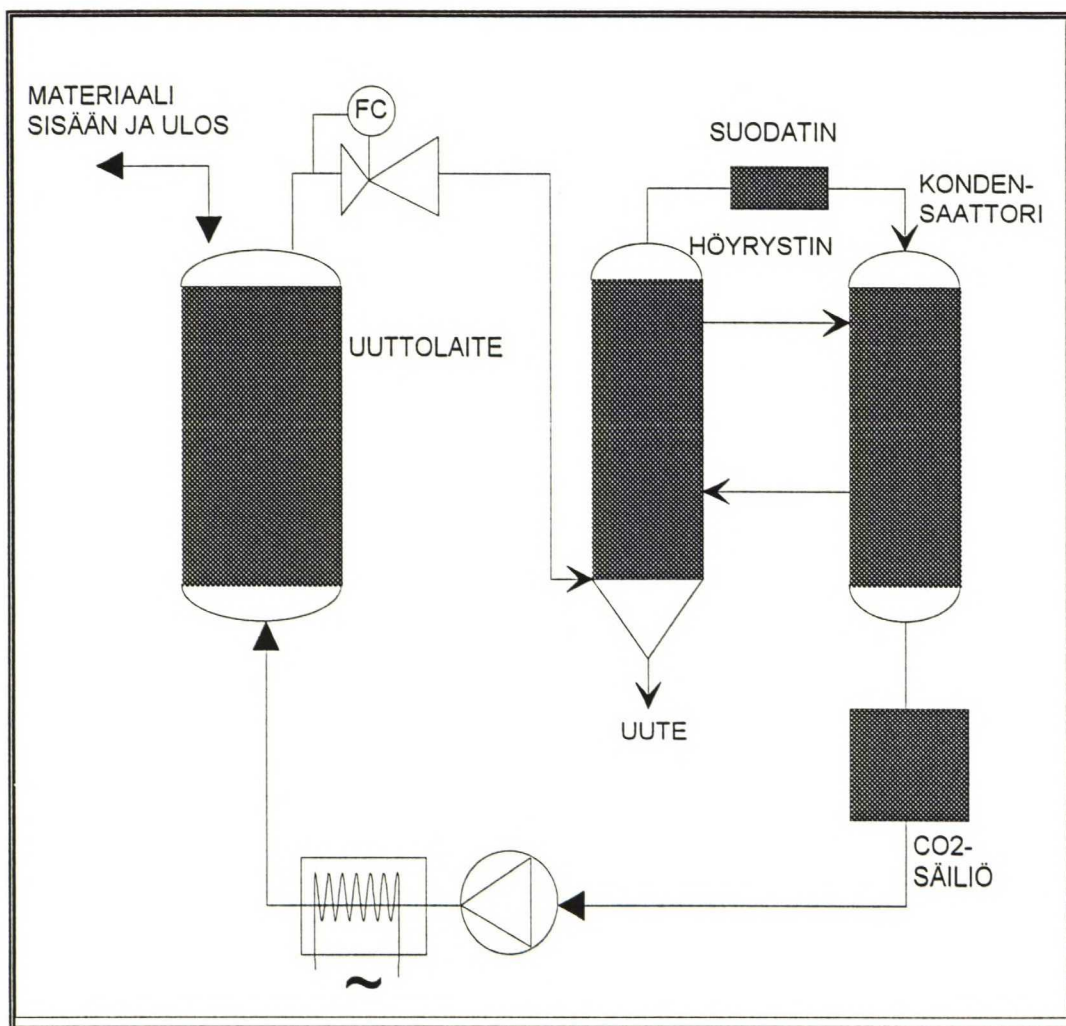
Käytettävän uuttomenetelmän valinta perustuu teknisen soveltuvuuden ja taloudellisuuden lisäksi mahdollisesti aiheutuviin uusiin ympäristöhaittoihin ja menetelmän työturvallisuuteen. Useimmat uuttoon sopivat käsittelykemikaalit ovat ympäristölle haitallisia aineita, erityisesti orgaaniset liuottimet voivat aiheuttaa ongelmia. Uuton yhteydessä onkin varottava, ettei synny uusia saastuttavia aineita ja etteivät poistettavat saasteet leviä edelleen ympäristöön (Jeltsch 1990). Puhdistusteho on 70-95 % laitteistosta, käsiteltävästä haitta-aineesta ja maalajista riippuen (Puolanne ym. 1994).

### 8.2.1 Uutto ylikriittisellä nesteellä

Ylikriittinen nesteuutto, SFE (Supercritical Fluid Extraction) on uusi vaihtoehto orgaanisten yhdisteiden eristämiseksi kiinteistä näytteistä. SFE:n uuttotehokkuus on hyvä poolittomille ja lievästi poolisille yhdisteille. Ylikriittinen neste on aineen olomuoto, jolloin kriittistä pistettä ylemmillä paineen ja lämpötilan arvoilla on sekä nesteen että kaasun kaltaisia ominaisuuksia (Palm 1993). Yleisimmin käytetty fluidi on hiilidioksidi: kemiallisesti reagoimaton, palamaton, terveydelle vaaraton sekä hinnaltaan edullinen (Suortti 1992). Hiilidioksidin kriittinen piste on 31 °C ja 73 bar (Parvinen 1995). Fluidin nestemäinen liuotuskyky, kaasumainen virtaus- ja kuljetuskyky, alhainen diffuusiokerroin sekä pieni pintajännitys tekevät siitä orgaanisten yhdisteiden uuttoon soveltuvan liuottimen. Uuttotehokkuutta voidaan parantaa lisäämällä CO<sub>2</sub>:n joukkoon 2 % metanolia tai lisäämällä metanoli suoraan näytteeseen (Palm 1993).

Ylikriittistä hiilidioksidiuuttoa on käytetty 60-luvulta lähtien erilaisissa sovelluksissa. Näistä tunnetuimpia ovat kofeiinin poisto kahvista, nikotiinin poisto, humalan uutto sekä erilaiset mausteaine- ja lääkeaineuutot (Parvinen 1995). Eniten uutettuja haitta-aineyhdisteitä ovat PAH- ja PCB-yhdisteet, pestisidit, dioksiinit ja erilaiset hiilivedyt (Suortti 1992).

Rauma EcoPlanning Oy tutkii ylikriittisen nesteuuttomenetelmän soveltuvuutta pentakloorifenolin ja TCDD/TCDF-yhdisteiden uuttamiseen saastuneesta maasta Eureka-projektissa. Projekti aloitettiin vuonna 1993. Tarkoituksena on kehittää jatkuvatoiminen, ylikriittiseen hiilidioksidiuuttoon perustuva uuttolaitos saastuneen maaperän puhdistukseen. Periaatekaavio uuttolaitteistosta on esitetty kuvassa 11 (Parvinen 1995).



Kuva 11. Uuttolaitteisto käytettäessä ylikriittistä CO<sub>2</sub>:ta (Parvinen 1995).

Uutto tapahtuu johtamalla paineistettua ja lämmitettyä kaasua uuttoastiaan, jossa puhdistettava maamassa on. Ylikriittisen fluidin ja siihen liuenneiden orgaanisten aineiden erotus tapahtuu lämpötilan tai paineen laskun avulla, jolloin kaasuuntunut hiilidioksidi menettää liuotuskykynsä. Kaasumainen hiilidioksidi johdetaan varastosäiliöön, josta se johdetaan edelleen kompressorille ja lämmittimille.



Ongelmaksi ei niinkään ole muodostunut myrkyllisten yhdisteiden liukoisuus, vaan hidas diffuusio ja korkeat intermolekyläariset voimat maa-aineksen ja yhdisteiden välillä.

Rauma EcoPlanning Oy:lla on Tampereella runsaan sadan litran vetoinen koelaitos, jossa maata pestään paineastiallinen kerrallaan. Puhdistettaessa dioksiini- ja furaanipitoista maata on päästy pitoisuuteen 0,01-0,03 mg/kg N-TEQ:na laskettuna raja-arvon ollessa 0,0005 mg/kg. Kloorifenolien poistaminen ylikriittisellä uutolla on huomattavasti yksinkertaisempaa.

Jatkotutkimuksissa pyritään tehostamaan uuttoa ja näin pääsemään dioksiini- ja furaanipitoisen maan puhdistustuloksessa alle asetetun raja-arvon. Uuttoa tehostavia toimenpiteitä ovat mekaaninen rasitus, lämpötilan nosto, esikäsitteily sekä pH:n säätö. Tulevaisuudessa rakennettava tuotantolaitos puhdistaisi saastunutta maata 3000-5000 kg tunnissa. Tavoitteena on ajaa puhdistuslaitos rekalla saastuneen maan luokse. Uutto jättää saastuneen maan varsin hyvään kuntoon ongelmajätelaitosten polttokäsittelyyn verrattuna, ja osa maan bakteerikannasta jää henkiin (Hämäläinen 1994, Parvinen 1995).

### 8.3 Vitrifikaatio

In situ -vitrifikaatio on terminen prosessi, jota käytettiin alunperin radioaktiivisesti saastuneen maan puhdistamiseen, mutta menetelmä soveltuu myös kemikaalien saastuttamille maa-alueille. Sähköenergian avulla sulatetaan haitallisia aineita sisältävää maaperää kemiallisesti inertiksi ja pysyväksi lasimassaksi.

Maahan asennettujen molybdeenielektrodien sähkönjohtavuuden parantamiseksi levitetään niiden väliin grafiittihiutale ja lasimurskaseos. Sähköenergian vaikutuksesta seos ja sitä ympäröivä maa-aines alkavat sulaa. Lämmön vaikutuksesta orgaaniset aineet pyrolysoituvat ja 1700-2000 °C lämpötilassa tuhoutumattomat saasteet, kuten raskasmetallien yhdisteet, sulautuvat nestemäiseen massaun. Jäähdytymisen jälkeen saadaan stabiili ja kemiallisesti inertti lasimassa. Vitrifikaation soveltamista saastuneen maan kunnostamisessa suositellaan vain erikoistapauksissa. Menetelmää käytettäessä kustannukset ovat erittäin suuret (Jeltsch 1990).



## 8.4 Eristäminen

Eristyksellä vaikutetaan saasteiden kulkeutumiseen. Haitallisten aineiden leviäminen ympäristöön estetään tai sitä merkittävästi vähennetään. Eristeinä käytetään synteettisiä kalvoja tai huonosti vettä läpäisevää maata. Maan vedenläpäisevyyttä voidaan tarvittaessa vähentää tuhkan tai saven lisäyksellä (Puolanne ym. 1994).

Eristystekniikat voidaan jakaa kolmeen ryhmään:

1. Pintaeristykset, joilla estetään sade- ja pintavaluntavesien pääsyä saastuneeseen kohteeseen sekä siitä aiheutuvaa suotovesien muodostumista. Samalla vähennetään haitallisten kaasujen ja pölyn pääsyä ympäristöön.
2. Pysty- ja pohjaeristykset, jolloin saastunut kohde erotetaan ympäröivästä maaperästä. Toimenpiteet kohdistuvat sekä kohteen läpi virtaavaan pohjaveteen että kohteessa muodostuvaan suotoveteen.
3. Hydrauliset menetelmät, veden tai ilman pumppauksella ja (jälleen)imeytyksellä muutetaan pohjaveden tai huokosilman virtausta (Jeltsch 1990).

Eristysmenetelmien ero muihin kunnostusmenetelmiin verrattuna on, että ne kohdistuvat ainoastaan kunnostettavan kohteen ulkopintaan eikä sen sisältämään maamassaan. Eristysmenetelmien soveltaminen johtaa huomattaviin kustannusetuihin muihin menetelmiin verrattuna kunnostettavan kohteen koon kasvaessa. Eristystekniikat tarjoavat mahdollisuuden odottaa tulevaisuudessa kehittyviä in situ -menetelmiä (Jeltsch 1990). Käytettäessä eristystä, saasteita ei kuitenkaan poisteta ja ne muodostavat edelleen potentiaalisen vaaran ympäristölle. Eristäminen vaatiikin alueen ympäristökuormituksen jatkuvaa ja pitkäaikaista tarkkailua (Puolanne ym. 1994).

## 8.5 Fotolyysi

1970-luvun alkupuolella havaittiin 2,3,7,8-TCDD:n hajoavan nopeasti valon vaikutuksesta tietyissä olosuhteissa. Useissa tutkimuksissa todettiin, että maan pintakerroksissa oleva TCDD hajoaa auringon valon vaikutuksesta kun pintakerrokseen ruiskutetaan orgaanista liuotinta (esim. iso-oktaania, heksaania, sykloheksaania) tai pinta-aktiivista ainetta. Orgaanista liuotinta käytetään poistamaan TCDD-yhdisteiden tiukat sidokset. Haihtuvan liuottimen avulla saadaan aikaan yhdisteiden liikkumista maan pintakerrokseen, missä hajoaminen tapahtuu UV-

säteilyn vaikutuksesta. Käytettävän liuottimen pitää pystyä irrottamaan maasta tehokkaasti saasteita ja sen lisäyksen pitää olla riittävää.

Fotolyysin käyttö in situ -menetelmänä on suhteellisen halpa ja helppo toteuttaa. Menetelmää käytettäessä vältetään TCDD-pitoisen maan varastoinnin ja kuljetuksen aiheuttamilta riskeiltä eikä käsiteltävä maa-aines tuhoudu. Menetelmässä rajoittavana tekijänä on auringonvalon saatavuus (Dougherty ym. 1993).

## 8.6 Säteilytys

Hilarides ym. (1994b) ovat tutkineet 2,3,7,8-TCDD-yhdisteen hävittämistä keinotekoisesti saastuneesta maasta käyttäen koboltti-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) gammasäteilyä. Gammasäteet ovat korkeaenergisää säteilykvantteja, jotka reagoivat materiaalin kanssa suorasti tai epäsuorasti.

Vanhempien saastuneiden alueiden puhdistamiseksi tarvitaan suurempia annoksia säteilyä ja pinta-aktiivista ainetta kuin äskettäin saastuneiden maiden puhdistamiseen, koska yhdisteet tarttuvat ajan kuluessa tiukemmin maan orgaaniseen ainekseen. Orgaanisen liuottimen, esimerkiksi heksaanin, läsnäolon oletetaan parantavan säteilyttämällä suoritettavaa TCDD:n hajotusta (Hilarides ym. 1994a).

Laboratoriokokeissa standardimaata (600 g) saastutettiin keinotekoisesti 2,3,7,8-TCDD:llä 100 ppb:n pitoisuuteen. Maahan lisättiin vettä, 2 % pinta-aktiivista ainetta (RA-40<sup>TM</sup>) ja säteilytettiin 800 KGy- säteilyannoksella. Yli 92 % TCDD:stä hävisi ja lopulliseksi TCDD-pitoisuudeksi jäi alle 7 ppb:tä (Hilaridesin ym. 1994b).

## 8.7 Kasvillisuuden käyttö

Kasvien avulla voidaan ympäristön mikro-organismikanta rikastuttaa sopivaksi saasteiden hajotukselle. Ritsosfäärissä, kasvien juurten lähiympäristön maassa, on määrällisesti ja lajistollisesti paljon mikrobeja verrattuna maihin joissa kasveja ei ole.

Kasvit kuljettavat myrkylliset yhdisteet maasta kudoksiinsa. Kasvit pystyvät ottamaan talteen pieniä yhdisteitä, isot ja molekyylipainoltaan suuret lipofiiliset yhdisteet jäävät juurien ulottumattomiin. Se, mitkä orgaaniset yhdisteet kasvin juuri pystyy ottamaan maasta, riippuu yhdisteen fysikaaliskemiallisista ominaisuuksista, ympäristöolo-

suhteista sekä kasvin ominaisuuksista (Anderson ym. 1993). Kokonaishaihdunnan (evapotranspiraatio) ja auringonvalon säätelämän systeemin avulla saasteet tuodaan ritsosfääriin ja ne pidätetään alueessa. Kasvien avulla voidaan myös lisätä hapen kuljetusta mikro-organismeille.

Kasveja on käytetty saastuneen maan in situ -puhdistuksessa biosuodattimina, joiden avulla adsorboidaan ja hajotetaan ilmassa ja vedessä olevat saasteet sekä puskurivyöhykkeenä kontrolloimassa ja imeyttämässä uutto- ja pintavesiä (Erickson ym. 1994). Kasveja on käytetty hyväksi myös metalleilla ja orgaanisilla yhdisteillä saastuneen maan puhdistamisessa (Erickson ym. 1994). Ritsosfäärissä kasvava sieni, *Trichoderma harzianum*, pystyy hajoittamaan pentakloorifenolia. Muita käytettyjä kasveja, joita käytetään ritsosfäärissä tapahtuvaan orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen ovat vehnä, riisi, maissi, tupakka, sokeriruoko, pellava ja palkokasvit (Anderson ym. 1993).



## 9 KLOORIFENOLIPITOISTEN POHJAVESIEN KÄSITTELY

### 9.1 Yleistä

Kloorifenolit kulkeutuvat maaperässä veden mukana liueten pohjaveteen. Saastuneille pohjavesille on tyypillistä suuret määrät ja suhteellisen alhainen haitta-ainepitoisuus. Tyypillisesti saasteen pitoisuus laskee vedessä käsittelyn kuluessa, mikä vaatii käytettävältä puhdistusmenetelmältä kykyä toimia edullisesti laajalla saastepitoisuusalueella (Järvinen & Puhakka 1995).

Kärkölässä vuonna 1987 mitattiin saastuneesta pohjavedestä 56 000 ug/l - 190 000 ug/l kokonaiskloorifenolipitoisuuksia saha-alueen ja vedenottamon väliseltä alueelta. Juomavedestä mitattiin 70-140 ug/l kokonaiskloorifenolipitoisuuksia. Saha-alueesta alavirtaan sijaitseva Valkjärvi havaittiin myöskin saastuneeksi. Vedestä mitattiin 2,6-11,0 ug/l ja kaloista 175-925 ug/kg (märkä paino) kloorifenolipitoisuuksia (Lampi ym. 1990).

### 9.2 Aktiivihiihisiuodatus ja aktiivilietelaitos

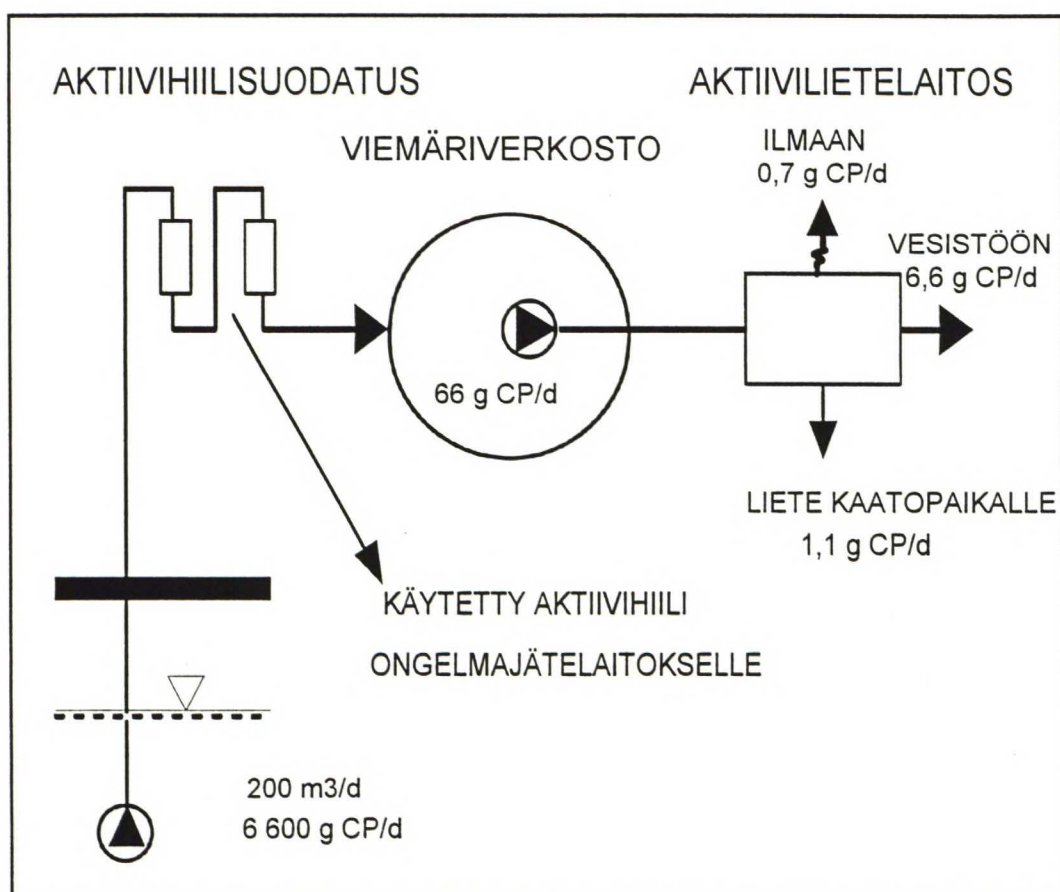
Ettala ja Koskela (1992) tutkivat kloorifenolipitoisen pohjaveden käsittelyä aktiivihiihisiuodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä Kärkölen kunnan alueella. Tavoitteena oli kehittää Suomen olosuhteisiin sopiva menetelmä tai niiden yhdistelmä kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelemiseksi.

Tutkimuksen aikana tehtiin laboratoriokolonnikokeita aktiivihiihilellä sekä kahden ja puolen vuoden ajan täysmittakaavakokeita biologisella asumajätevedenpuhdistamolla. Kookospähkinästä valmistetulla aktiivihiihilellä saavutettiin adsorbtiokapasiteetti 200 g kloorifenolia / kg aktiivihiihiltä sekä 99 %:n puhdistustulos. Aktiivihiihisiuodatus ei sovellu yksin käytettäväksi tapauksissa, joissa pohjaveden kloorifenolipitoisuus on yli 60 mg/l ja käsittelylle vedelle asetetaan talousveden laatuvaatimus 10 ug/l, sekä jos purkuvesistöä ei ole aiemmin kuormitettu kloorifenoleilla. Ongelmana voi olla myös likaantumisalueen laajuus, jolloin puhdistusta ja käsittelyn veden purkua ei voida toteuttaa yhdessä paikassa.

Aktiivilietemenetelmän soveltuvuutta tutkittiin Kärkölen jätevedenpuhdistamolla, joka on rinnakkaissaostuksella varustettu rengaskanavalaitos ja mitoitettu keskimääräiselle jätevesimäärälle 2 100 m<sup>3</sup>/d. Puhdistamolle johdettava kloorifenoli-

määrä oli suurimmillaan 104 g/d, jolloin tulevan jäteveden kloorifenolipitoisuus oli 210 ug/l. Aktiivilietelaitoksella saavutettiin kloorifenolien suhteen keskimäärin 89 %:n puhdistustulos. Kloorianisolin, -guajagolien ja -katekolien pitoisuudet olivat kaikissa näytteissä alle määrittystarkkuuden. Syötetystä kloorifenolista alle 0,1 % sitoutui aktiivilietteeseen, 1,8 % kuivattuun lietteeseen ja 1 % haihtui, joten 86 % syötetystä kloorifenolista hajosi biologisesti. Puhdistustulos BOD:n, COD:n ja fosforin suhteen pysyi hyvänä kloorifenolin syötöstä huolimatta. Lieteiän on oltava vähintään 8-10 vuorokautta ainakin kloorifenolisytön alkuvaiheessa.

Likaantumisalueen laajuudesta ja sijainnista, pohjaveden laadusta, purkuvesistöstä sekä jätevedenpuhdistamon tyypin ja kapasiteetin mukaan aktiivihillisuodatus tai aktiivilietemenetelmä voivat olla yksinkin riittäviä käsittelymenetelmiä. Toisaalta viemäriverkostoa sekä aktiivilietemenetelmään perustuvaa puhdistamoa ei ole aina likaantumisalueen läheisyydessä tai puhdistamon rajoitettu kapasiteetti voi pitkittää käsittelyajan vuosikymmeniksi. Kärkölän tapauksessa olisi tarkoituksenmukaista käyttää menetelmiä sarjassa, kuten kuvassa 12 on esitetty.



Kuva 12. Aktiivihillisuodatuksen ja aktiivilietelaitoksen käyttö pohjaveden puhdistuksessa (Ettala & Koskela 1992).



Aktiivihiihisiuodatuslaitteita voi olla tarpeen sijoittaa samanaikaisesti kahteen pisteeseen likaantumisaluetta siten, että käsitelty vesi voidaan johtaa viemäriverkostoon ja edelleen jätevedenpuhdistamolle jälkikäsitteilyyn. Aktiivihiihisiuodatus on syytä toteuttaa kaksi- tai kolmivaiheisena 99 % puhdistustehon ja koko adsorptiokapasiteetin hyväksikäytön varmistamiseksi (Ettala & Koskela 1992). Aktiivihiihien hyötysuhde heikkenee, kun saasteen pitoisuus vedessä alenee puhdistumisen edetessä, myös luonnollisten orgaanisten yhdisteiden kuten humuksen korkea pitoisuus vedessä laskee hyötysuhdetta (Järvinen & Puhakka 1995).

Pohjaveden kloorifenolipitoisuuden laskiessa arvoon 0,5-1,0 mg/l aktiivihiihisiuodatuksella on saavutettavissa riittävä puhdistusteho yksinkin ilman jälkikäsitteilyä. Talousveden laatuvaatimusta ja hydraulista kuormitusta voidaan nostaa merkittävästi. Kärkölen esimerkkialueella likaantuneen pohjaveden 55 000 m<sup>3</sup> puhdistamiseen tarvittava aktiivihiihimäärä olisi noin 30 000 kg (Ettala & Koskela 1992).

Taloudellisiin näkökohtiin vaikuttavat veden puhdistukseen käytettävän aktiivihiihien hankintakustannukset, käytetyn aktiivihiihien käsittelykustannus ongelmajätelaitoksella, likaantuneen pohjaveden pumppauksesta syntyvät kustannukset sekä veden ja puhdistustehon tarkkailusta syntyvät kustannukset (Ettala & Koskela 1992). Pitkäaikaisen aktiivihiihikäsitteilyn kustannukset ovat korkeat (Järvinen & Puhakka 1995).

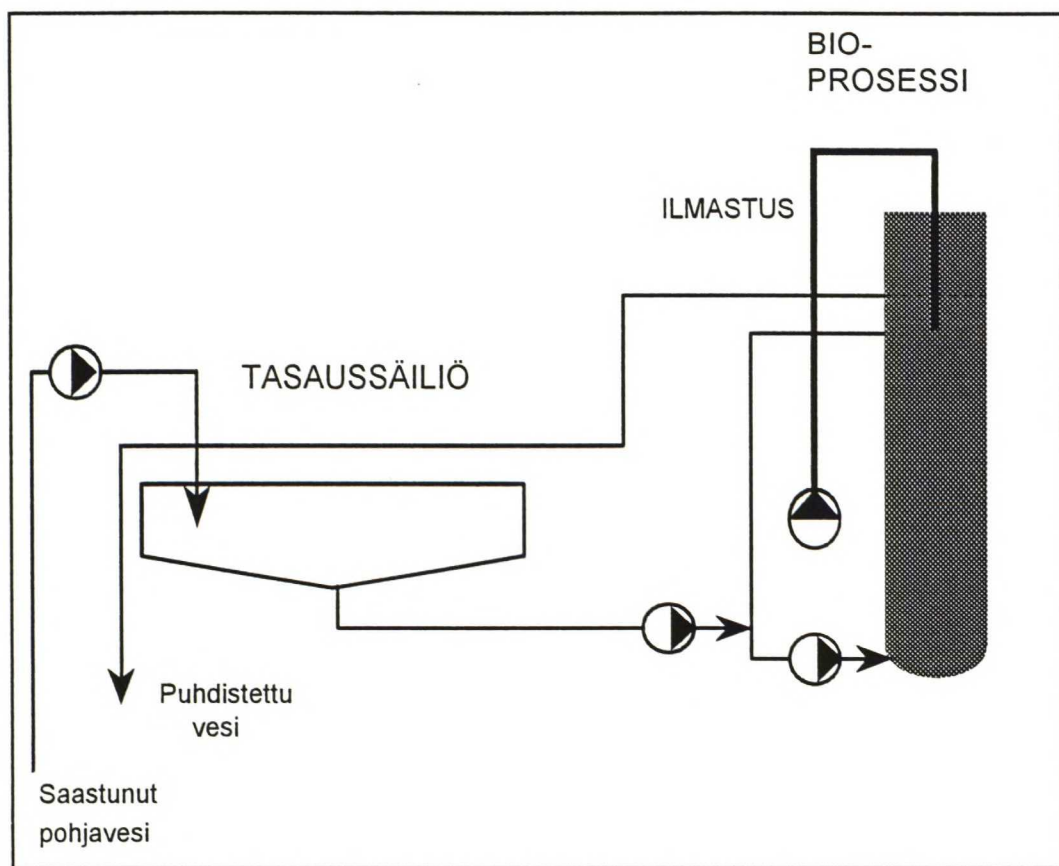
### 9.3 Biologinen puhdistuslaitos

Suomen ensimmäinen täyden mittakaavan biologinen pohjaveden puhdistuslaitos aloitti toimintansa Kärkölässä tammikuussa 1995. Aerobisessa leijuprosessissa pohjavesi puhdistuu yli 99,9%:sesti ilman veden lämmitystä.

Leijupetimenetelmässä mikrobit hajottavat kloorifenolit epäorgaanisiksi yhdisteiksi. Aerobiset mikrobit saavat kloorifenolien hajotuksesta tarvitsemansa energian ja hiilen. Reaktoriin rikastetaan sopiva mikrobikanta. Mikrobit pidätetään reaktorissa kantaja-aineeseen, mitä leijutetaan sisäisen vedenkierrätyksen avulla. Leijupetireaktoriin rikastuva mikrobisto vaihtelee koostumukseltaan puhdistettavan veden laadun ja lämpötilan mukaan. Mikrobisto on muutamista bakteerilajeista muodostuva rikastusviljelmä, missä kaikki bakteerit sietävät hajotettavia kloorifenoleita.

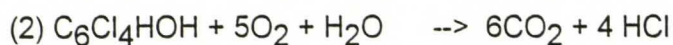
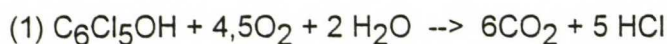


Kuvassa 13 on esitetty biologisen pohjaveden puhdistuslaitteiston prosessikaavio. Reaktorin koko on 5 m<sup>3</sup> ja tasaussäiliön 2 m<sup>3</sup>. Mitoitusvirtaama on 50 m<sup>3</sup>/vrk. Laitteisto on varustettu automaattisella seurantajärjestelmällä. Prosessin pH:ta, virtaamaa ja lämpötilaa seurataan. Puhdistuslaitteisto on sijoitettu suojakonttiin ja sitä voidaan siirtää kohteesta toiseen kuorma-autolla (Järvinen & Puhakka 1995).



**Kuva 13.** Kloorifenoleilla saastuneen pohjaveden biologinen puhdistuslaitteisto (Järvinen & Puhakka 1995).

Leijupetimenetelmässä mikrobit hajottavat kloorifenolit epäorgaanisiksi aineiksi: hiilidioksidiksi, kloridiksi ja protoneiksi. Ky-5:n pääkomponenttien hajoamistoikiometria on esitetty yhtälöissä (1) - (3):



Taulukossa 15 on esitetty leijupetikäsittelyssä saatuja tuloksia 7,5°C:n lämpötilassa viiden tunnin käsittelyviipymällä. Näytteitä oli kuusi kappaletta. Vastaavat kloorifenolivähennykset voidaan saada aikaan jopa 4°C:n lämpötilassa. Orgaanisen hiilen vähenemisellä sekä mittaamalla syntynyt kloridimäärä 21,00 mg/l (reaktistoikiometrian perusteella laskettuna kloridia pitäisi vapautua 21,08 mg/l) pystyttiin osoittamaan kloorifenolien mineralisoituminen. Prosessin käynnistysvaiheessa, jolloin reaktoriin kasvatetaan biomassaa, pentakloorifenolin poisto on epätäydellistä (Järvinen & Puhakka 1995).

**Taulukko 15.** Kloorifenolipitoisen veden leijupetikäsittely 7,5 °C:een lämpötilassa 5 tunnin käsittelyviipymällä (Järvinen & Puhakka 1995).

CP-yhdiste	Saastunut vesi (ug / l)	Käsitelty vesi (ug / l)	Puhdistus-%
2,4,6-TCP	6.540	< 3	> 99,9
2,3,4,6-TeCP	26.580	< 3	> 99,9
PCP	1.840	< 3	> 99,8
<b>yhteensä</b>	<b>34.960</b>	<b>&lt; 3</b>	<b>&gt; 99,9</b>

Järvisen ja Puhakan (1995) tekemissä tutkimuksissa suurin kuormitus, jolla kloorifenolit mineralisoituvat 4-9°C:n lämpötilassa yli 99,9 %:sti oli 740 g/m<sup>3</sup> / vrk. Nostettaessa kuormitusta 3400 g/m<sup>3</sup> / vrk saavutettiin vielä yli 80 % kloorifenoli-poistuma.

# KOKEELLINEN OSA



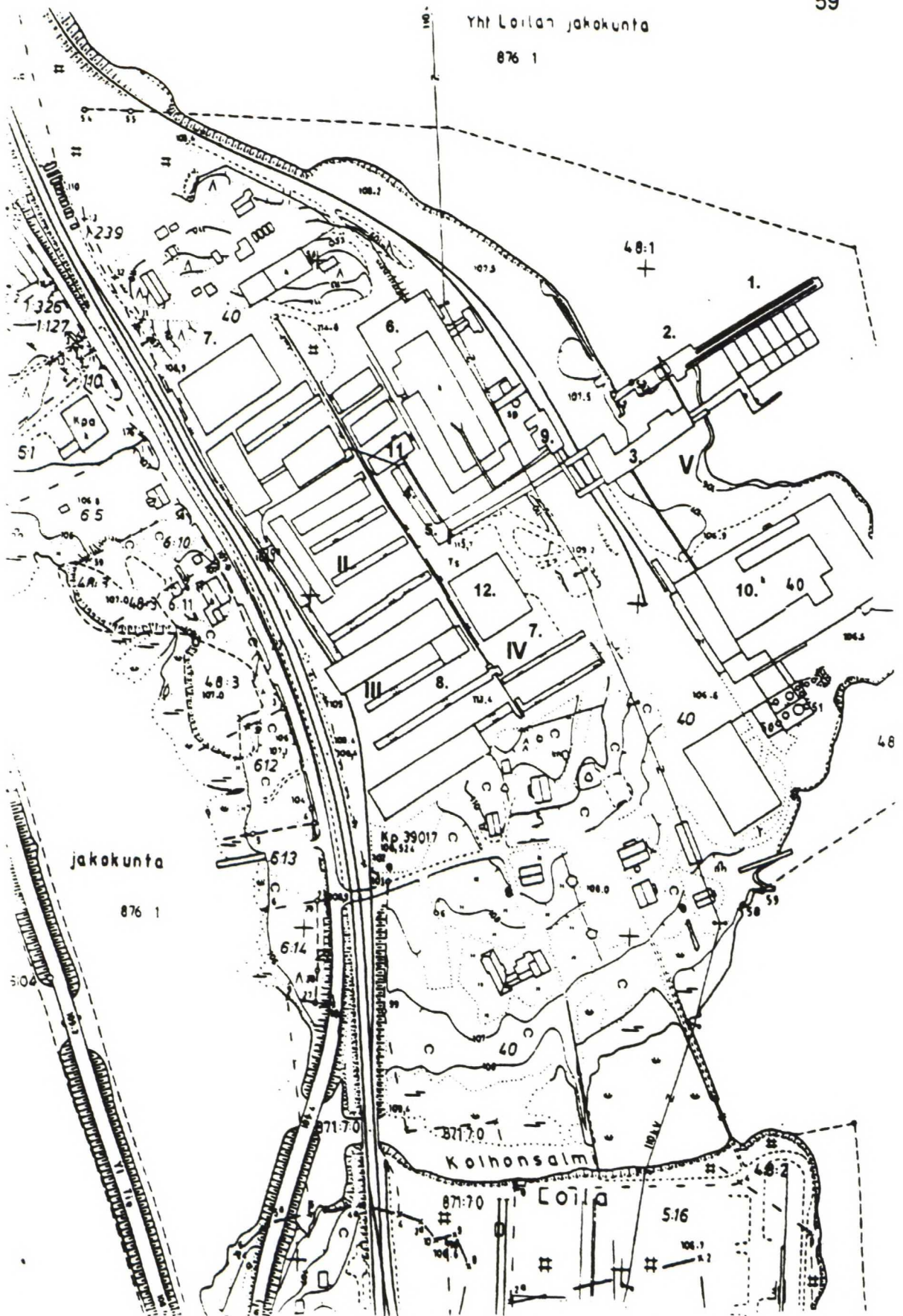
## 10 KOLHON ENTINEN SAHA-ALUE

### 10.1 Alueen historia

Keuruulle 1909 perustettu, mutta heti vararikkoon joutunut Kolhon saha siirtyi Keirknerin perustamalle Kolhon Saha Oy:lle. Gösta Serlachius osti Kolhon kaksiraamisen sahan vuonna 1916. Kolhon sahan osto merkitsi sitä, että puutavaraliike tuli muodostamaan entistä oleellisemmän osan toiminimen G. A. Serlachius toiminnassa. Teknisten puutteiden vuoksi tuotanto jäi sahaustoiminnan alkuaikoina vaatimattomaksi. Päivittäin sahattiin 300-350 tukkia. Vuonna 1919 sahaan rakennettiin kolmas raami, minkä jälkeen voitiin sahata 600 tukkia päivässä. Vuonna 1927 saatiin aikaan sahan sähköistäminen, jonka ansiosta tuotantoa voitiin lisätä huomattavasti. Sahatavara oli kuivattu ulkona tapuleissa, mutta vuonna 1927 rakennettiin höyrykuivaamo ja lajittelulaitos. Vuonna 1928 yhtiön nimi Kolho Ångsågs Aktiebolag muutettiin Kolho Osakeyhtiöksi. Vuonna 1958 siihen saakka erillisenä osakeyhtiönä toiminut Kolho Oy fuusioitiin Serlachius-konserniin nimellä G.A. Serlachius Oy Kolho. Kolhoon valmistui uusi saha vuonna 1963. Sahan toiminta loppui 15.11.1979 (Ahvenainen 1984, Norrmen 1993).

Kolhon saha-alueen kartassa, kuvassa 14, on kuvattu sahan toiminnan aikaiset rakennukset sekä sahatavaran varastoalueet. Kasteluallasta suojattiin puut Ky5-vesiliuksella, jota valui maahan käsittelyn aikana sekä kuljetettaessa käsiteltyjä märkeä puita varastoalueelle. Kuormauspöydän läheisyydessä varastoitiin myös Ky5-säkkejä. Nykyisin alueen läpi kulkevat tiet ovat hieman eri paikoissa kuin karttaan piirretyt.

Toiminnan loputtua kuormauspöytä purettiin ja kasteluallas hävitettiin. Raivaustöitä tehtäessä maan pintakerros rikkoutui. Alueelle tuotiin puhdasta täyttömaata paikoitellen jopa yhden metrin paksuudelta. Kuormauspöydän lähetyvillä oleva puusepän tehdas sekä suurin osa alueen rakennuksista purettiin. Kuormauspöydän pohjoispuolella sijaitseva varastorakennus purettiin ja tilalle rakennettiin uusi rakennus, mitä käytetään IKI-levytehtaan varastona. Lautatarhan ja sahatavaran varastoalueella säilytetään nykyisin Kolhonsalmen eteläpuolella sijaitsevan kyllästämön puunippuja. Alue on kaavoitettu teollisuuskäyttöön, eikä sen käyttötarkoitus tule muuttumaan.



Kuva 14. Kolhon saha-alue



## 10.2 Aiemmat selvitykset

Alueen maaperän kloorifenolipitoisuutta on tutkittu aikaisemminkin vuosina 1993 ja 1994. Näytteet 14 otettiin puretun kastelualtaan kohdalta sekä sahatavaran varastointialueilta. Viides näyte otettiin läheltä rantaa kloorifenolien mahdollisen kulkeutumisen selvittämiseksi. Kuvassa 14 on esitetty myös nämä näytteenottopisteet numeroilla IV. Taulukossa 16 on esitetty saadut analyysitulokset.

**Taulukko 16.** Kloorifenolipitoisuudet 24.2.1993 otetuissa näytteissä.

Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
1	7,0	47	1333	122	1509,0
2	<0,30	0,05	0,73	0,10	0,9
3	<0,30	<0,05	0,34	<0,02	0,3
4	<0,30	<0,05	<0,05	<0,02	0,0
5	<0,30	<0,05	0,14	<0,02	0,1

Analysoiduista maanäytteistä havaittiin, ettei sahatavaran varastointialueilta ja läheltä rantaa otetuista näytteistä löytynyt kloorifenoleita, sen sijaan entisen kastelualtaan alueelta otetusta näytteestä analysoitiin korkea kloorifenolipitoisuus. Jatkotutkimukset päätettiin rajata silloisen kastelualtaan ja kuormauspöydän ympäristöön. Taulukossa 17 on esitetty saatuja analyysituloksia ja kuvassa 15 kastelualtaan ja kuormauspöydän läheisyydestä vuosien 1993 ja 1994 aikana kaivettujen näytteenottopisteiden sijainnit.

**Taulukko 17.** Kloorifenolipitoisuudet 21.6.1993 otetuissa näytteissä.

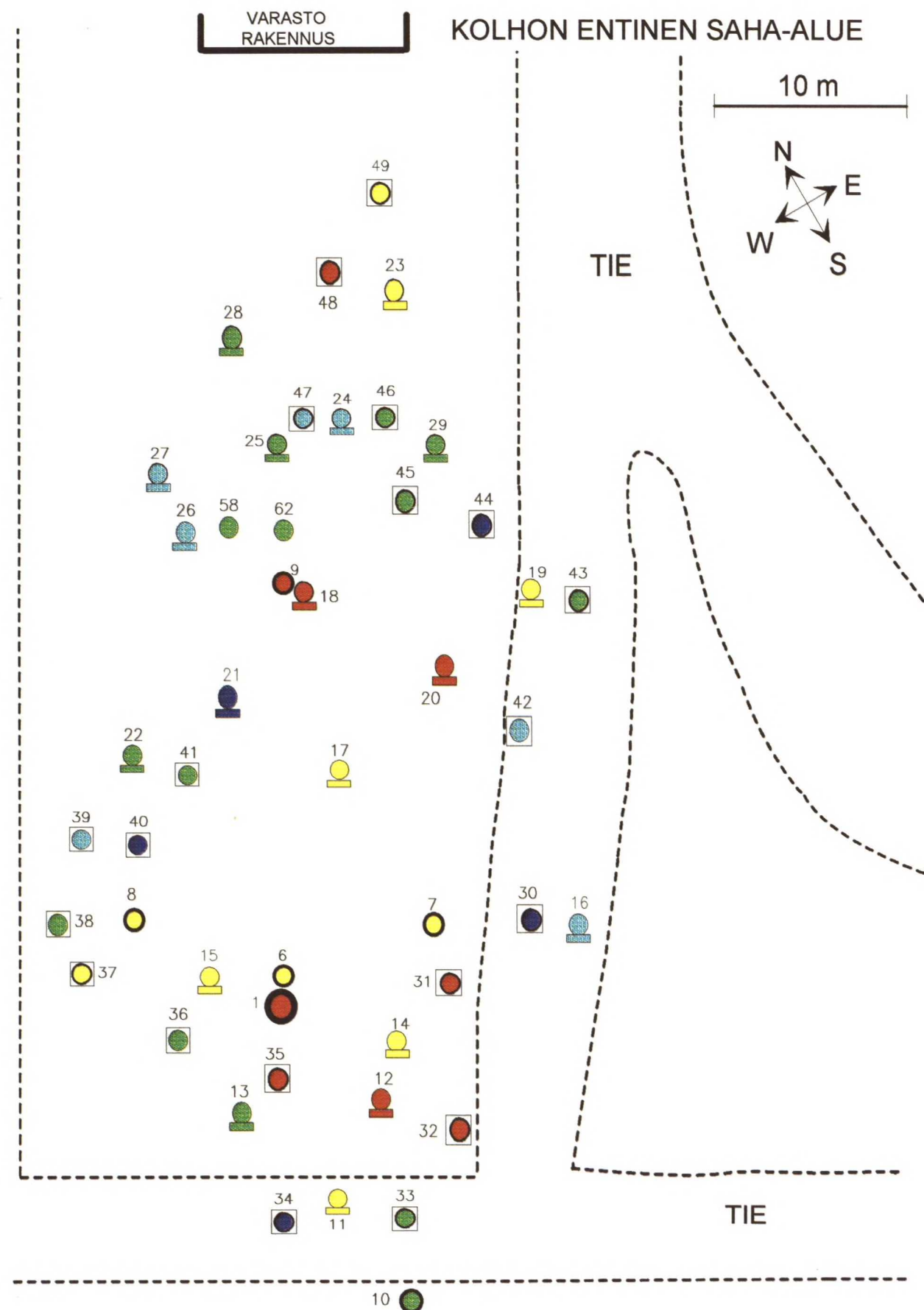
Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
6	0,2	10	160	42	212,1
7	7,3	14	180	29	230,3
8	0,29	1,0	25	707	733,3
9	0,72	40	14000	90	14130,7
10	< 0,2	0,28	2,00	0,74	3,0

Saaduista tuloksista havaittiin, että myös entisen kuormauspöydän alueelta löytyi vahvasti saastunutta maata (näyte 9), joten kartoitusta laajennettiin tälle alueelle. Näyte 10 otettiin kastelualtaan eteläpuolelta. Tuloksista havaittiin, että



kloorifenolipitoisuus oli alueella alle 10 mg/kg, joten kartoitusta ei jatkettu tämän näytteenottopisteen eteläpuolelle.

Edellä mainittujen analyysitulosten perusteella päätettiin tehdä laajempi tutkimus alueen saastuneisuudesta ja näytteitä otettiin yhteensä 38 eri kohdasta. Tulokset on esitetty taulukossa 18 ja näytteenottopisteet kuvassa 15.



Kuva 15. Vuosina 1993 ja 1994 otetut näytteet.

Taulukko 18. Kloorifenolipitoisuudet 2.9.1993 ja 16.6.1994 otetuissa näytteissä.

Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
11	3,8	34	192	43	272,8
12	4,4	145	1426	210	1785,4
13	<0,30	0,23	4,4	0,51	5,1
14	13	107	526	60	706,0
15	1,5	27	347	79	454,5
16	<0,30	0,5	7,7	3,4	11,6
17	5,5	28	254	29	316,5
18	1,6	93	3120	185	3399,6
19	<0,30	5,2	130	30	165,2
20	0,96	94	1005	90	1190,0
21	<0,30	0,91	31	3,8	35,7
22	<0,30	0,86	3,8	0,97	5,6
23	2,7	19	98	37	156,7
24	<0,30	2,1	30	13	45,1
25	<0,30	0,18	3,9	5,2	9,3
26	0,6	1,3	10	2,6	14,5
27	0,33	1,6	8	2,5	12,4
28	<0,30	0,12	2,7	0,82	3,6
29	<0,30	0,15	1,1	0,14	1,4
30	0,37	2	30	15	47,4
31	18	202	1938	186	2344,0
32	31	646	3351	344	4372,0
33	<0,30	0,9	2,8	0,32	4,0
34	<0,30	1,3	24	26	51,3
35	1,9	15	1178	262	1456,9
36	<0,30	0,19	1,2	0,31	1,7
37	0,41	5,0	420	255	680,4
38	<0,30	0,07	0,68	0,13	0,9
39	0,34	1,1	11	9,0	21,4
40	1,2	4,6	30	19	54,8
41	<0,30	0,21	1,8	0,81	2,8
42	<0,30	1,2	9,2	7,4	17,8
43	<0,30	1,1	6,6	1,0	8,7
44	0,38	4,7	45	22	72,1
45	<0,30	0,34	1,5	0,28	2,1
46	<0,30	1,1	6,4	3,8	11,3
47	0,46	4,4	24	8,4	37,3
48	2,6	16	1861	1913	3792,6
49	0,57	10	213	406	629,6



## 10.3 Kloorifenoli-, dioksiini- ja furaanipitoisuuden kartoitus

### 10.3.1 Näytteenotto

Näytteenotolla on erittäin suuri merkitys analyysitulosten luotettavuutta tarkasteltaessa. Huolimattomasti otetut näytteet voivat antaa virheellisen kuvan alueen saastuneisuudesta.

Kloorifenoli-, dioksiini- ja furaanipitoisuuden kartoitusta tehtäessä näytteet otettiin lapiolla kaivetuista koekuopista. Koekuopat kaivettiin niin syviksi, että toiminnanaikaisen maan pintakerros tuli näkyviin. Näytteet otettiin tästä paikoitellen runsaasti orgaanista ainesta sisältävästä pintakerroksesta. Koekuopista otetusta maa-aineksesta poistettiin suurimmat kivet ja näytettä lähetettiin noin 1 kg analysoitavaksi.

Otettaessa näytteitä kaivinkoneella kaivettujen linjojen maaperän seinämistä voitiin silmämääräisesti arvioida se, että näytteeseen tulevat jakeet olivat samassa suhteessa kuin eri jakeet maaperässä. Otettaessa näyte linjalta voitiin myös aistinvaraisesti arvioida haitallisten aineiden levinneisyyttä maaperässä. Näytteet otettiin aina puhdistetusta rintauksesta. Syvissä kuopissa näin ei kuitenkaan voitu tehdä kuoppien sortumisvaaran vuoksi. Tällöin näyte otettiin kuopan pohjalta kaivinkoneella maan pinnalle nostetusta maasta. Näin otettuun näytteeseen voi kuopan reunalta varista maata. Linjoilta otetusta maa-aineksesta poistettiin suurimmat kivet ja näytettä lähetettiin noin 1 kg analysoitavaksi.

Kokoomanäyteitä otettiin maamassakasoista, jolloin näyte koottiin useammasta osanäytteestä ja näin parannettiin näytteen edustavuutta. Kokoomanäytteeseen otettiin maata yleensä kasan kahdeksasta eri kohdasta. Maa-aines sekoitettiin hyvin, suurimmat kivet poistettiin ja noin 1 kg maata lähetettiin analysoitavaksi.

Kontaminaatoriskin takia näytteenottovälineet puhdistettiin aina ennen näytteenottoa. Eri pisteiden välillä tapahtuvaa kontaminaatiosta aiheutuvaa virhettä pyrittiin välttämään siirtymällä näytteenotossa puhtaimmilta alueilta likaisemmille. Näytteiden säilytys tapahtui työpäivän ajan kenttäolosuhteissa. Näytteet lähetettiin postitse analysoitaviksi saman päivän aikana.

### 10.3.2 Analysointi

#### Kloorifenoliyhdisteiden analysointi

Kloorifenolien analysoinnit tehtiin kolmessa eri laboratoriossa. A laboratoriota (Oulun aluetyöterveyslaitos) käytettiin kartoitusvaiheessa, B laboratoriossa (Kansanterveyslaitos, Kuopio) analysoitiin PCDD/F-yhdisteet sekä viiden koekuopasta otetun näytteen kloorifenolipitoisuudet. Laboratoriota C (Kuopion aluetyöterveyslaitos) käytettiin analysoitaessa kasojen kloorifenolipitoisuuksia sekä maamassojen kaivamisen jälkeen alueelta otettuja näytteitä.

Laboratoriossa A (Oulun aluetyöterveyslaitos) analysoitiin kloorifenolit seuraavasti: Maanäytteet uutettiin 0,1 M NaOH-liuokseen, joka tehtiin happamaksi ja uutettiin nheksaaniin. Heksaanifaasista kloorifenolit uutettiin 0,5 M booraksiliuokseen. Erotettuun booraksifaasiin lisättiin asetylointireagenssi (pyridiini ja etikkahappoanhydridi, 2:1). Kloorifenolien asetyylijohtokset uutettiin heksaaniin. Menetelmän havaitsemisraja vaihtelee eri kloorifenoliyhdisteiden osalta. Dikloorifenolien havaitsemisraja on 0,30 mg/kg, trikloorifenolien ja tetrakloorifenolien 0,05 mg/kg ja pentakloorifenolin 0,02 mg/kg.

Laboratoriossa B (Kansanterveyslaitos, Kuopio) kloorifenolien analysointi tapahtui seuraavasti: Maanäytteet uutettiin 6 M NaOH:lla ja puhdistettiin heksaanilla. Vesifaasi tehtiin happamaksi ja ravistettiin eetterillä. Eetteri haihdutettiin kuiviin ja lisättiin  $K_2CO_3$ -liuosta sekä etikkahappoanhydridiä. Asetyloidut kloorifenolit uutettiin heksaaniin. Sisäisinä standardeina olivat 3,5-dikloorifenoli ja 2,3,6-trikloorifenoli, jotka lisättiin näytteeseen analyysin alussa. Yhdisteiden havaitsemisrajat ovat 0,01 mg/kg (tuorepaino) ja 0,008 mg/kg (kuivapaino).

Laboratoriossa C (Kuopion aluetyöterveyslaitos) kloorifenolien analysointi tapahtuu samoin kuin laboratoriossa B.

#### PCDD/F-yhdisteiden analysointi

Laboratoriossa B (Kansanterveyslaitos, Kuopio) PCDD/F-yhdisteet analysoitiin seuraavasti: Näytteisiin lisättiin sisäiseksi standardiksi  $^{13}C$ -leimatut PCDD/F-kongeneerit yhteensä 16 kappaletta. Näytteet kuivattiin aktivoidulla  $Na_2SO_4$ :llä 80 °C:ssa ja PCDD/F-yhdisteet uutettiin 24 h Soxhlet-laitteistossa tolueenilla.



Orgaanista faasia puhdistettiin silikageelipylväällä ja tämän jälkeen väkevällä rikkihapolla. Näyte konsentroitiin rotavaporissa, liuotettiin heksaaniin ja fraktioitiin aktiivihilikonilla. Dioksiiniyhdisteet eluoiitiin kolonnissa tolueenilla.

### 10.3.3 Maan kloorifenolipitoisuuden kartoitus

Vuonna 1993 ja 1994 otettujen näytteiden analyysitulosten perusteella lähdettiin rajaamaan kloorifenoleilla saastunutta aluetta. Tarkoituksena oli löytää erittäin vahvasti saastuneet maamassat sekä pitoisuudeltaan alle 10 mg/kg kloorifenolia sisältävän alueen rajat. Maanäytteitä otettaessa haluttiin myös selvittää, löytyvätkö vahvasti saastuneet maat rajatulta alueelta, mistä ne olisi helppo kaivaa erilleen sekä suorittaa tarvittavat jatkotoimet.

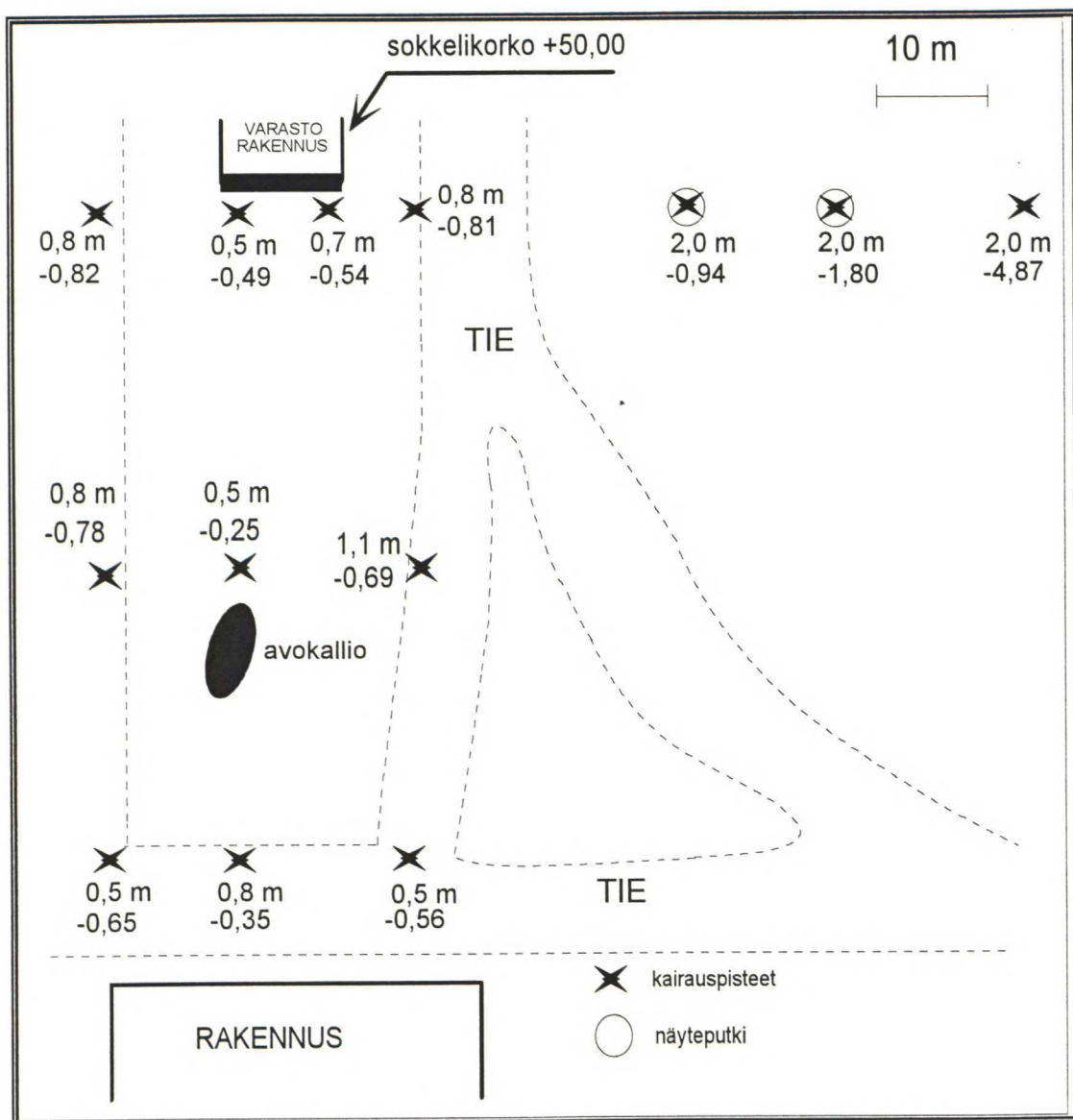
Kolhon entisellä saha-alueella aloitettiin näytteenotto toukokuussa 1995. Maanäytteet otettiin silloisen kastelualtaan ja kuormauspöydän lähetyviltä toiminnanaikaisen maan pintakerroksesta. Näytteenottokuopat kaivettiin niin syviksi, että näytteet pystyttiin ottamaan hiekkakerroksen alla olevasta orgaanista ainesta sisältävästä pintakerroksesta. Koekuoppien syvyyksiä ei mitattu, mikä osoittautui tuloksia käsiteltäessä puutteeksi. Näytteitä otettiin 25 kohdasta. Näytteenottopisteiden sijainnit on esitetty kuvassa 17 sekä saadut analyysitulokset taulukossa 19.

### 10.3.4 Kalliopinnan syvyysprofiili ja pohjavesinäytteet

Paavo Ristola Oy suoritti alueen kalliopinnan syvyysprofiilin määrittämisen sekä pohjavesinäytteiden oton. Syvyysprofiilin määrittäminen tehtiin kairaamalla. Tutkittaessa saha-alueen maaperän muotoja havaittiin kallion olevan näkyvässä alueen keskiosassa. Maanpinta laskee kallion molemmiin puoliin. Kairaamalla päästiin useimmissa kohdissa alle yhden metrin syvyyteen. Kairattaessa ei pystytty selvittämään, johtuivatko alhaiset kairauspöydät vastaan tulleesta kalliopinnasta vaiko tiiviistä, kovasta täyttömaasta. Näytteenottokuoppia kaivettaessa alueelta löytyi suuria kiviä, betonirakenteita sekä kiskot. Kuvassa 16 on esitetty kairauspisteiden paikat ja saavutetut syvyydet. Kairauspöydän yhteydessä esitettävät negatiiviset luvut kuvaavat maanpinnan korkeutta oletetusta nollassa.

Pohjavesinäytteitä ei saatu otetuksi, koska kuvassa 16 esitettäviin kairauspisteisiin asetettuihin näyteputkiin ei kertynyt vettä. Kyseiset kairauspisteet sijaitsevat alueella, mihin oli haudattu puretun puusepäntehtaan rakenteita ja tiilimurskaa.





Kuva 16. Kairauspisteet.

### 10.3.5 Saastuneen maa-alueen rajaaminen linjojen avulla

Alueen pohjan muodon ja syvyyden selville saamiseksi kaivettiin kaivinkoneella ojia (kartassa kuvassa 20 merkityt linjat) kunnes peruskallio tuli vastaan. Linjojen kaivamisen avulla oli tarkoitus rajata saastunut maa-alue sekä selvittää, kuinka syvällä peruskallio sijaitsee alueen eri puolilla. Kaivuutöitä suoritettaessa tarkkailtiin alueelle mahdollisesti haudattuja puu- tai betonirakennelmia sekä Ky-5-säkkejä. Linjat kaivettiin Paavo Ristola Oy:n johdolla. Ennen kaivuutöihin ryhtymistä selvitettiin alueella sijaitsevat sähkökaapelit sekä mahdolliset vesijohdot.

Ojalinjat kaivettiin aiemmin karttaan piirrettyjen pitoisuuksien avulla rajatun alueen uloimmille kohdille. Kaivetuista linjoista otettiin kloorifenolipitoisuuden varmistamiseksi maanäytteitä. Näytteitä otettiin ylimmästä täytemaakerroksesta sekä sen alapuoleisista kerroksista. Alueelle kaivetuista kuudesta linjasta otettiin näytteitä eri syvyyksiltä sekä eri maalajikerroksista yhteensä 40 kappaletta. Linjat sekä näytteenottopisteet on esitetty kartassa kuvassa 17. Taulukossa 20 on esitetty saadut analyysitulokset ja taulukossa 21 näytteenottopisteiden eri kerrosten paksuudet ja maalajit. Kaivettuihin linjoihin kertyneestä vedestä otettiin näytteet viidestä eri kohdasta. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 29.

Linjoja kaivettaessa havaittiin linjan I eteläpäässä (entisen kastelualtaan alueella) täyttömaan alapuolella olevan maakerroksen saastuneisuus todella voimakkaasta kloorifenolin hajusta. Linjan I kaivuuta ei jatkettu alueen pohjoispuolella olevan varaston seinään asti maassa olevan sähkökaapelin vuoksi. Varaston läheisyyteen oli tuotu täytemaata paikoitellen yli metrin kerros, mikä vaikeutti saastuneiden maamassojen kaivamista. Lähellä varaston seinää havaittiin maassa myöskin kloorifenolin hajua (näytepiste 88a), mutta yhdisteiden levinneisyyttä ei voitu tarkistaa tässä vaiheessa tien oikealla puolella olevan sähkökaapelin ja kyllästämön puunippujen vuoksi. Tällä alueella tehtäviä lisäselvityksiä tarkastellaan jatkotoimenpide-ehdotukset kappaleessa. linjaa II kaivettaessa haluttiin varmistua alueen eteläreunan puhtaudesta.

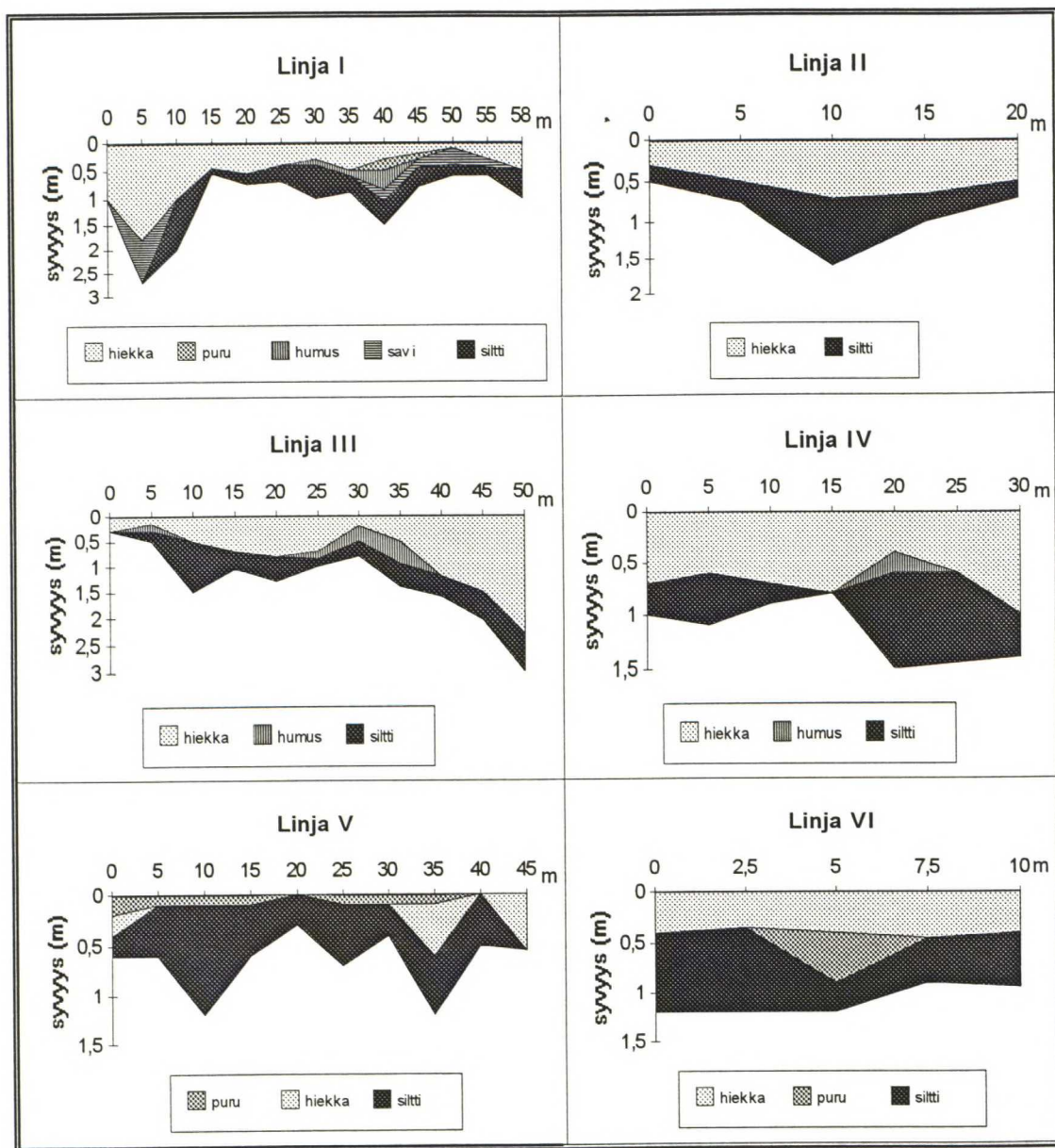
Linja III kaivettiin linjan I suuntaisesti nykyisen tien oikeanpuoleiselle reunalle. Linja IV kaivettiin haarautuneen tien reunan suuntaisesti. Kaivuun tarkoituksena oli saada selville, ovatko kloorifenoliyhdisteet mahdollisesti kulkeutuneet sadevesien mukana ja jos ovat, niin kuinka laajalle alueelle. Tuloksista havaitaan, että linjalta IV otetuissa näytteissä kokonaiskloorifenolipitoisuudet ovat alle 10 mg/kg.

Linja V kaivettiin alueen länsipuolella olevan tien reunan sekä peitossa olleiden kiskojen suuntaiseksi. Ainoastaan linjan eteläpäässä havaittiin kloorifenolin hajua. Kaivettaessa löytyi suuria kivenlohkareita ja kalliopinta oli rikkonaista. Kaivetut maamassat jätettiin linjan reunoille odottamaan jatkotoimenpiteitä. Linjan V vasemmalla puolella olevien kyllästämön puunippujen vuoksi ei tällä alueella voitu kaivaa, vaikka linjan eteläosa todettiin saastuneeksi.

Linja VI kaivettiin, jotta saataisiin selville, ovatko kloorifenoliyhdisteet mahdollisesti kulkeutuneet rinnettä pitkin alaspäin. Tuloksista havaitaan, että linjalta IV otetuissa näytteissä kokonaiskloorifenolipitoisuudet ovat alle 10 mg/kg.

Kaivettujen linjojen syvyysprofiilit on esitetty kuvassa 17. Kuvasta nähdään, kuinka rikkonainen kalliopinta on, missä kohdin linjoja kallio laskee jyrkästi sekä eri paksuisten maalajikerrosten sijainnit linjoilla. Erityisesti huomioitavaa on täyttömaaksi tuodun hiekkakerroksen paksuuden vaihtelu eripuolilla aluetta.

Linjojen kaivuun jälkeen tutkittavan alueen rajat olivat noin 50 m x 60 m.



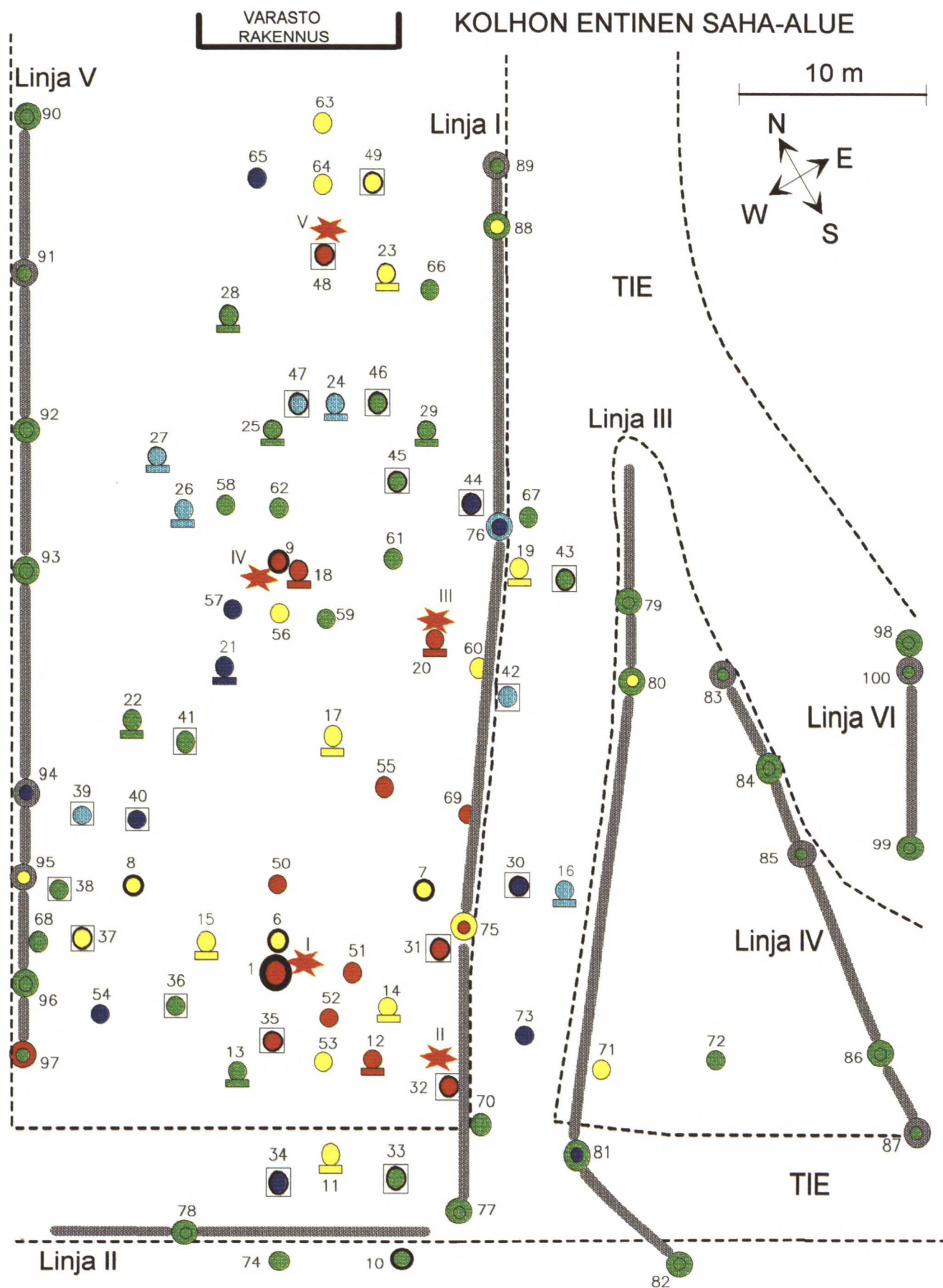
Kuva 17. Linjojen syvyysprofiilit.



### 10.3.6 Maan dioksiini- ja furaanipitoisuuden kartoitus

Pahimmin saastuneiden alueiden dioksiini- ja furaanipitoisuudet haluttiin määrittää, koska myös PCDD/F-yhdisteitä sisältävän maan kunnostaminen tapahtuu eri tavoin kuin pelkästään kloorifenolipitoisen maan kunnostaminen. Näytteet otettiin viiden koekuopan orgaanista ainesta sisältävästä pintakerroksesta. Näiden näytteenottopisteiden lähettyviltä oli alueen kloorifenolipitoisuutta kartoitettaessa mitattu yli 1000 mg/kg kokonaiskloorifenolipitoisuus. Analysoitaviksi lähetettävät maanäytteet pakattiin alumiinifolioon ja muovipusseihin.

Näytteenottopisteet on esitetty kartassa kuvassa 18 ja saadut PCDD/F-yhdisteiden analyysitulokset taulukoissa 25 ja 26. Kloorifenolipitoisuudet analysoiduista rinnakkaisnäytteistä on esitetty taulukoissa 22 ja 23.



#### Ajankohta

- 24.2.1993 CP
- 21.6.1993 CP
- 2.9.1993 CP

- 16.6.1994 CP
- 10.5.1995 CP
- ★ 24.5.1995 PCDD/F

- 8-13.6.1995 CP

#### Kokonaiskloorifenolipitoisuus

- < 10 mg/kg
- 10 - 20
- 20 - 100
- 100 - 1000
- > 1000
- ei näytettä

**Kuva 18. Kloorifenolien ja PCDD/F-yhdisteiden esiintyminen.**

## 10.4 Kartoituksen tulokset

Taulukko 19. Kloorifenolipitoisuudet 10.5.1995 otetuissa näytteissä.

Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
50	28	66	869	68	1031,0
51	60	196	1321	113	1690,0
52	21	130	1533	62	1746,0
53	11	40	287	35	373,0
54	1,1	4	46	16	67,1
55	2,7	48	1213	166	1429,7
56	1,6	18	432	41	492,6
57	0,92	4,8	56	10	71,7
58	<0,30	0,15	1,1	1,5	2,8
59	<0,30	0,29	2	0,27	2,6
60	0,38	4,9	323	115	443,3
61	<0,30	0,14	1	0,11	1,3
62	<0,30	<0,05	0,72	0,03	0,8
63	1,9	11	90	37	139,9
64	1,9	8,3	75	75	160,2
65	0,54	2,6	43	15	61,1
66	<0,30	0,31	3,3	1,4	5,0
67	<0,30	0,1	1	0,29	1,4
68	<0,30	0,07	1,1	0,12	1,3
69	2,1	39	2275	330	2646,1
70	<0,30	0,29	4,3	0,16	4,8
71	0,6	3,2	527	125	655,8
72	<0,30	<0,05	0,37	0,05	0,4
73	0,33	4,4	82	10	96,7
74	<0,30	<0,05	0,28	0,07	0,4



Taulukko 20. Kloorifenolipitoisuudet linjoilta 8-13.6.1995 otetuissa näytteissä.

Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
75a	3,7	22	404	61	490,7
75b	4,2	116	1018	47	1185,2
76a	<0,30	0,30	14	2,0	16,3
76b	2,0	1,5	18	6,2	27,7
77a	<0,30	<0,05	0,05	0,08	0,1
77b	<0,30	<0,05	0,28	0,04	0,3
78a	<0,30	0,14	1,2	0,23	1,6
78b	<0,30	<0,05	2,0	0,71	2,7
79a	<0,30	<0,05	0,07	<0,02	0,1
79b	<0,30	<0,05	0,05	0,02	0,1
80a	<0,30	<0,05	0,07	0,03	0,1
80b	<0,30	7,3	188	35	230,3
81a	<0,30	<0,05	0,54	0,12	0,7
81b	<0,30	2,0	57	13	72,0
82a	<0,30	0,05	0,38	0,03	0,5
82b	<0,30	0,07	1,9	0,11	2,1
83	<0,30	0,35	3,3	1,4	5,1
84a	<0,30	<0,05	0,06	<0,02	0,1
84b	<0,30	0,23	2,3	0,59	3,1
85	<0,30	<0,05	1,8	0,7	2,5
86a	<0,30	<0,05	0,31	0,05	0,4
86b	<0,30	<0,05	0,19	0,05	0,2
87	<0,30	<0,05	<0,05	<0,02	0,0
88a	<0,30	1,6	250	118	369,6
88b	<0,30	0,22	8,8	1,2	10,2
89	<0,30	0,5	1,7	1,1	3,3
90a	<0,30	0,76	7,6	1,9	10,3
90b	<0,30	<0,05	0,33	0,14	0,5
91	<0,30	0,28	3,0	1,0	4,3
92	<0,30	0,1	1,0	0,25	1,4
93	<0,30	0,68	6,6	2,8	10,1
94	<0,30	0,82	19	8,9	28,7
95	<0,30	5,2	369	19	393,2
96	<0,30	<0,05	0,88	0,20	1,1
97	0,45	30	1319	149	1498,5
98a	<0,30	0,15	6,8	2,9	9,9
98b	<0,30	0,41	1,4	0,45	2,3
99a	<0,30	0,41	3,4	0,77	4,6
99b	<0,30	0,78	5,7	1,5	8,0
100	<0,30	0,35	5,0	1,7	7,1

**Taulukko 21.** Linjoilta otettujen näytteiden kokonaiskloorifenolipitoisuudet sekä näyteenottopisteiden maakerrosten syvyydet ja maalajit.

Näyte	CP-pitoisuus (mg/kg)	syvyys (m)	maalaji	piste linjalla linja - (m)
75a	409,7	0 - 0,55	puru/humus	I - 45
75b	1185,2	0,55 - 1,00	siltti	45
76a	16,3	0 - 0,60	hiekkä	23
76b	27,7	0,60 - 0,80	soraa	23
77a	0,1	0 - 0,50	hiekkä	58
77b	0,3	0,50 - 1,00	siltti	58
78a	1,6	0 - 0,80	hiekkä	II - 9
78b	2,7	0,80 - 1,60	siltti	9
79a	0,1	0 - 1,00	hiekkä	III - 8
79b	0,1	1,0 - 1,50	siltti	8
80a	0,1	0 - 0,60	hiekkä	11
80b	230,3	0,60 - 1,00	siltti	11
81a	0,7	0 - 1,10	hiekkä	38
81b	72	1,10 - 1,90	siltti	38
82a	0,5	0 - 2,30	hiekkä	50
82b	2,1	2,30 - 3,00	siltti	50
83	5,1	0,70 - 0,90	siltti	IV - 0
84a	0,1	0 - 0,60	hiekkä	5
84b	3,1	kalliopinta	siltti	5
85	2,5	0,80 - 1,10	siltti	10
86a	0,4	0 - 0,70	hiekkä	25
86b	0,2	kalliopinta	siltti	25
87	0	1,10 - 1,40	siltti	30
88a	369,6	1,20 - 1,95	siltti	I - 8
88b	10,2	0 - 1,20	sora	8
89	3,3	1,80 - 2,70	savi	5
90a	10,3	0 - 0,20	purua	V - 0
90b	0,5	0,20 - 0,40	hiekkä	0
91	4,3	0,50 - 1,20	silttiä	9
92	1,4	0 - 0,20	silttiä	12
93	10,1	0 - 0,30	silttiä	20
94	28,7	0,10 - 0,40	silttiä	29
95	393,2	0,60 - 1,20	silttiä	37
96	1,1	0 - 0,30	silttiä	43
97	1498,5	0 - 0,60	hiekkä	45
98a	9,9	1,00 - 1,20	siltti	VI - 1
98b	2,3	0,40 - 1,00	hiekkä	1
99a	4,6	0,40 - 1,00	hiekkä	10
99b	8	1,00 - 1,20	siltti	10
100	7,1	1,00 - 1,20	siltti	2



Taulukko 22. Rinnakkaiset analyysitulokset taulukon 23 näytteille I-V.

Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
I	3,6	7,0	97	1,7	109,3
II	9,3	112	750	66	937,3
III	<0,30	2,1	4,6	0,32	7,0
IV	61	19	4297	501	4878,0
V	<0,30	0,23	12	3,1	15,3

Taulukko 23. Saastuneimpien alueiden kloorifenolipitoisuudet sekä yhdisteiden raja-arvot.

Kloorifenoli yhdiste	I pitoisuus (mg/kg)	II pitoisuus (mg/kg)	III pitoisuus (mg/kg)	IV pitoisuus (mg/kg)	V pitoisuus (mg/kg)	kasa 5 pitoisuus (mg/kg)	kasa 2 pitoisuus (mg/kg)	kasa 3 pitoisuus (mg/kg)	Raja-arvo mg/kg
26-DCP	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				30
24-DCP	3,43	<0,01	<0,01	4,62	<0,01				50
23-DCP	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01				25
34-DCP	1,93	19,48	0,17	<0,01	<0,01				50
246-TCP	7,42	333,84	0,13	17,38	0,07	7,5	12,0	22,2	10
235-TCP	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	15
245-TCP	1,94	9,63	0,07	10,00	<0,01	0,5	2,0	0,9	25
234-TCP	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,2	0,6	0,2	25
345-TCP	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	25
2356-TeCP	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		25
2346-TeCP	52,68	1389,15	1,41	2895,90	3,79	150,0	610,0	2700,0	4
2345-TeCP	2,61	2,79	0,03	1,46	0,01				60
PCP	23,45	213,89	0,37	620,19	1,27	310,0	1900,0	1400,0	4
summa	93,46	1968,78	2,18	3549,55	5,14	468,2	2524,6	4123,3	

Taulukko 24. Kasoista otettujen kokoomanäytteiden kloorifenolipitoisuudet.

Kloorifenoli yhdiste	kasa 1 pitoisuus (mg/kg)	kasa 1 pitoisuus (mg/kg)	kasa 1 pitoisuus (mg/kg)	kasa 5 pitoisuus (mg/kg)	kasa 4 pitoisuus (mg/kg)	Raja-arvo mg/kg
246-TCP	1,1	1,0	2,2	5,9	16,0	10
235-TCP						15
245-TCP	0,5		0,3	0,8	2,2	25
234-TCP		0,1	0,1	0,3	0,7	25
2356-TeCP						25
2346-TeCP	5,8	3,3	6,3	72,8	700	4
PCP	4,7	24,4	44,4	43,7	1500	4
summa	12,1	28,8	53,3	123,5	2219	



Taulukko 25. PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet.

PCDD/F-yhdiste	I pitoisuus (ng/kg)	II pitoisuus (ng/kg)	III pitoisuus (ng/kg)	IV pitoisuus (ng/kg)	V pitoisuus (ng/kg)	kasa 5 pitoisuus (ng/kg)	kasa 2 pitoisuus (ng/kg)	kasa 3 pitoisuus (ng/kg)
muut TCDF	6437	47	35	259	105	2053	2233	0
2378-TCDF	1	3	3	4	4	83	229	0
2378-TCDD	2	3	7	3	3	11	0	0
muut TCDD	452	5	2	6	25	0	494	0
12378-PF	433	6	7	13	9	112	139	73
23478-PF	408	3	11	15	14	168	100	81
muut PeCDF	25201	152	271	1002	590	8189	11187	1034
12378-PD	57	3	6	7	5	0	0	0
muut PeCDD	30213	206	59	714	341	2413	896	824
123478-HF	174478	4	5	5	5	248813	1049098	60810
123678-HF	479	4	5	5	5	0	0	0
234678-HF	4798	51	222	283	155	2031	1480	426
123789-HF	65	2	8	70	0	0	0	0
muut HxCDF	3407	1038370	19763	107761	52747	0	1102	0
123478-HD	0	6	8	7	9	0	0	0
123678-HD	18839	70	70	577	177	1981	2522	1102
123789-HD	5314	13	18	57	16	466	212	395
muut HxCDD	156675	613	343	3716	828	25775	12005	19627
1234678-F	549350	3665052	54455	123194	156247	722969	1894649	214375
muut HpCDF	439480	3096180	66436	81422	144009	557366	1910934	213108
1234789-F	6857	84	11	0	183	0	0	0
muut HpCDD	106154	628	200	3503	1536	19098	22291	4708
1234678-D	63060	394	193	1741	1181	10448	19883	3559
OCDF	5493499	10207	122131	71237	100449	401704	1878655	133217
OCDD	3296100	2919	901	3981	3241	44466	90434	7302
summa	10381758	7815026	265169	399581	461883	2048146	6898543	660641

Taulukko 26. PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuksille lasketut N-TEF-arvot.

PCDD/F-yhdiste	N-TEF-kerroin	I N-TEF (ng/kg)	II N-TEF (ng/kg)	III N-TEF (ng/kg)	IV N-TEF (ng/kg)	V N-TEF (ng/kg)	kasa 5 N-TEF (ng/kg)	kasa 2 N-TEF (ng/kg)	kasa 3 N-TEF (ng/kg)
muut TCDF		0	0	0	0	0	0	0	0
2378-TCDF	0,1	0	0	0	0	0	8	23	0
2378-TCDD	1	2	3	7	3	3	11	0	0
muut TCDD		0	0	0	0	0	0	0	0
12378-PF	0,01	4	0	0	0	0	1	1	1
23478-PF	0,5	204	2	6	7	7	84	50	41
muut PeCDF		0	0	0	0	0	0	0	0
12378-PD	0,5	28	2	3	4	3	0	0	0
muut PeCDD		0	0	0	0	0	0	0	0
123478-HF	0,1	17448	0	1	0	1	24881	104910	6081
123678-HF	0,1	48	0	1	0	1	0	1	0
234678-HF	0,1	480	5	22	28	16	203	148	43
123789-HF	0,1	6	0	1	7	0	0	0	0
muut HxCDF		0	0	0	0	0	0	0	0
123478-HD	0,1	0	1	1	1	1	0	0	1
123678-HD	0,1	1884	7	7	58	18	198	252	110
123789-HD	0,1	531	1	2	6	2	47	21	40
muut HxCDD		0	0	0	0	0	0	0	0
1234678-F	0,01	5493	36651	545	1232	1562	7230	18946	2144
muut HpCDF		0	0	0	0	0	0	0	0
1234789-F	0,01	69	1	0	0	2	0	0	0
muut HpCDD		0	0	0	0	0	0	0	0
1234678-D	0,01	631	4	2	17	12	104	12	36
OCDF	0,001	5493	10	122	71	100	402	1879	133
OCDD	0,001	3296	3	1	4	3	44	90	7
N-TEQ		35617	36690	721	1438	1731	33213	126333	8637

Taulukko 27. Kloorifenolipitoisuudet 2.8.1995 ja 22.8.1995 otetuissa näytteissä.

Kloorifenoli yhdiste	101 pitoisuus (mg/kg)	102 pitoisuus (mg/kg)	103 pitoisuus (mg/kg)	104 pitoisuus (mg/kg)	105 pitoisuus (mg/kg)	Raja-arvo (mg/kg)
246-TCP	0,7	4,3	3,4	8,1	1,5	10
235-TCP	nd	nd	nd	nd	nd	15
245-TCP	0,3	0,4	0,5	1,0	nd	25
234-TCP	nd	0,4	0,2	0,6	nd	25
2356-TeCP	nd	nd	nd	nd	nd	25
2346-TeCP	2,7	25,0	900	250	10,7	4
PCP	1,8	190	10000	570	96,6	4
summa	5,5	220,1	10904	829,7	108,8	

Taulukko 28. Kloorifenolipitoisuudet 25.9.1995 otetuissa näytteissä.

Kloorifenoli yhdiste	106 pitoisuus (mg/kg)	107 pitoisuus (mg/kg)	108 pitoisuus (mg/kg)	109 pitoisuus (mg/kg)	110 pitoisuus (mg/kg)	111 pitoisuus (mg/kg)	Raja-arvo (mg/kg)
246-TCP	5,9	0,1	0,8	0,2	1,2	20,6	10
235-TCP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15
245-TCP	nd	nd	nd	nd	nd	2,9	25
234-TCP	0,1	0,1	nd	<0,1	<0,1	0,3	25
2356-TeCP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	25
2346-TeCP	120	2,1	11,0	6,9	16,1	1800	4
PCP	29,9	1,0	2,8	7,1	10,1	2900	4
summa	155,9	3,3	14,6	14,2	27,4	4723,8	

Taulukko 29. Linjoilta otettujen vesinäytteiden kloorifenolipitoisuudet.

yhdiste	Linja II (78b) c / (ug/l)	Linja I (88a) c / (ug/l)	Linja III (20 m) c / (ug/l)	Linja III (81b) c / (ug/l)	Linja V (95) c / (ug/l)
34-DCP				2,30	
246-TCP		1100	5100	0,086	
2346-TeCP	0,040	67000	53000	0,92	6,6
2345-TeCP				0,024	
PCP	0,024	12000	5700	360,00	52,0
summa	0,064	80100	63800	363,33	58,6

Taulukko 30. Varastoidun sadeveden kloorifenolipitoisuus.

Yhdiste	pitoisuus (ug/l)
2,6-DCP	<1
2,4-DCP	22
2,3-DCP	<1
3,4-DCP	7
2,4,6-TCP	380
2,3,5-TCP	<1
2,4,5-TCP	11
2,3,4-TCP	3
3,4,5-TCP	2
2,3,5,6-TeCP	<1
2,3,4,6-TeCP	4023
2,3,4,5-TeCP	1
PCP	143
SUMMA	4592



10.5 Analyysitulosten tarkastelu

10.5.1 Kloorifenolipitoisuuden analysointi kahdessa eri laboratoriossa

Taulukossa 22 esitetyissä analyysituloksissa näytteiden III ja V pienet kloorifenolipitoisuuden arvot ihmetyttivät, koska alle puolen metrin päästä otetuista näytteistä oltiin analysoitu korkeita kloorifenolipitoisuuksia (kuva 20). Pitoisuustason varmistamiseksi tehtiin rinnakkainen kloorifenolianalyysi (taulukko 23). Näyte jaettiin kahteen eri osaan ja lähetettiin laboratorioihin A ja B. Taulukossa 31 on esitetty taulukoista 22 ja 23 kootut tulokset.

Taulukko 31. Kloorifenolipitoisuuden analysointi kahdessa eri laboratoriossa.

Näyte	DCP (mg/kg)	TCP (mg/kg)	TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	summa (mg/kg)
1 / A	3,60	7,00	97,00	1,70	109,30
1 / B	5,36	9,36	55,29	23,45	93,46
2 / A	9,30	112,00	750,00	66,00	937,30
2 / B	19,48	343,47	1391,94	213,89	1968,78
3 / A	<0,30	2,10	4,60	0,32	7,20
3 / B	0,17	0,20	1,44	0,37	2,18
4 / A	61,00	19,00	4297,00	501,00	4878,00
4 / B	4,62	27,38	2897,36	620,19	3549,55
5 / A	<0,30	0,23	12,00	3,10	15,33
5 / B	<0,01	0,07	3,80	1,27	5,14

Eri laboratorioista saadut rinnakkaistulokset ovat samaa suuruusluokkaa. Ne vahvistivat, että näytteiden 3 ja 5 kloorifenolipitoisuudet olivat todellakin pienet. Kallion läheisyydessä olevan maan heterogeenisyys sekä analysoitavan näytteen pieni koko selittänevät tulosten poikkeavuudet.

Nykyiset, maan saastuneisuuden arvioinnissa käytettävät, haitallisille aineille annetut ohje- sekä raja-arvot on määritetty yhdisteiden eri kongeneereille. Saatujen analyysitulosten luotettavuus on erityisen ratkaisevaa, jos pitoisuudet ovat lähellä annettuja ohje- ja raja-arvoja. Tällöin olisi analysoivan laboratorion pystyttävä erittelemään ne kongeneerit, joille ohje- ja raja-arvot on annettu. A-laboratorion analyysituloksissa ei eritellä kloorifenoliyhdisteiden eri kongeneerejä. Tarkasteltaessa tetrakloorifenolipitoisuutta, voitaisiin näytettä 5 B-laboratoriossa tehdyn analysoinnin perusteella pitää puhtaana, mutta ei A-laboratorion tulosten perusteella.

A-laboratorion tuloksista ei selviä mistä eri kongeneereista TeCP-yhdisteiden kokonaispitoisuus muodostuu. Raja-arvo 2,3,4,6-tetrakloorifenolille on 4 ja 2,3,4,5-tetrakloorifenolille 60.

Esitetyt rinnakkaistulokset ilmentävät myös sitä, kuinka vaikeaa on saada alueen saastuneisuutta kuvaava luotettava analyysituloks. Raja-arvojen alentuessa analyysitulosten epätarkkuus on ratkaisevammassa osassa, ja tuloksista tehtävät johtopäätökset voivat olla mielivaltaisia.

### 10.5.2 Kokoomanäytteet

Tarkasteltaessa kasoista otettujen kokoomanäytteiden analyysituloksia havaitaan suurta poikkeavuutta samasta kasasta otettujen eri kokoomanäytteiden kloorifenolipitoisuuksissa. Kasasta 1, tilavuus 250 m<sup>3</sup>, otettujen näytteiden pitoisuuksiksi saatiin 12,1 mg/kg, 28,8 mg/kg sekä 53,3 mg/kg. Kasasta 5, tilavuus 600 m<sup>3</sup>, otettujen näytteiden pitoisuuksiksi saatiin 123,5 mg/kg sekä 468,2 mg/kg (pitoisuudet taulukossa 24). Suuret pitoisuuserot ilmentävät sitä, kuinka vaikeaa on saada alueen saastuneisuutta kuvaava analyysituloks.

### 10.5.3 Kloorifenoli-, dioksiini - ja furaanipitoisuuden korrelaatio

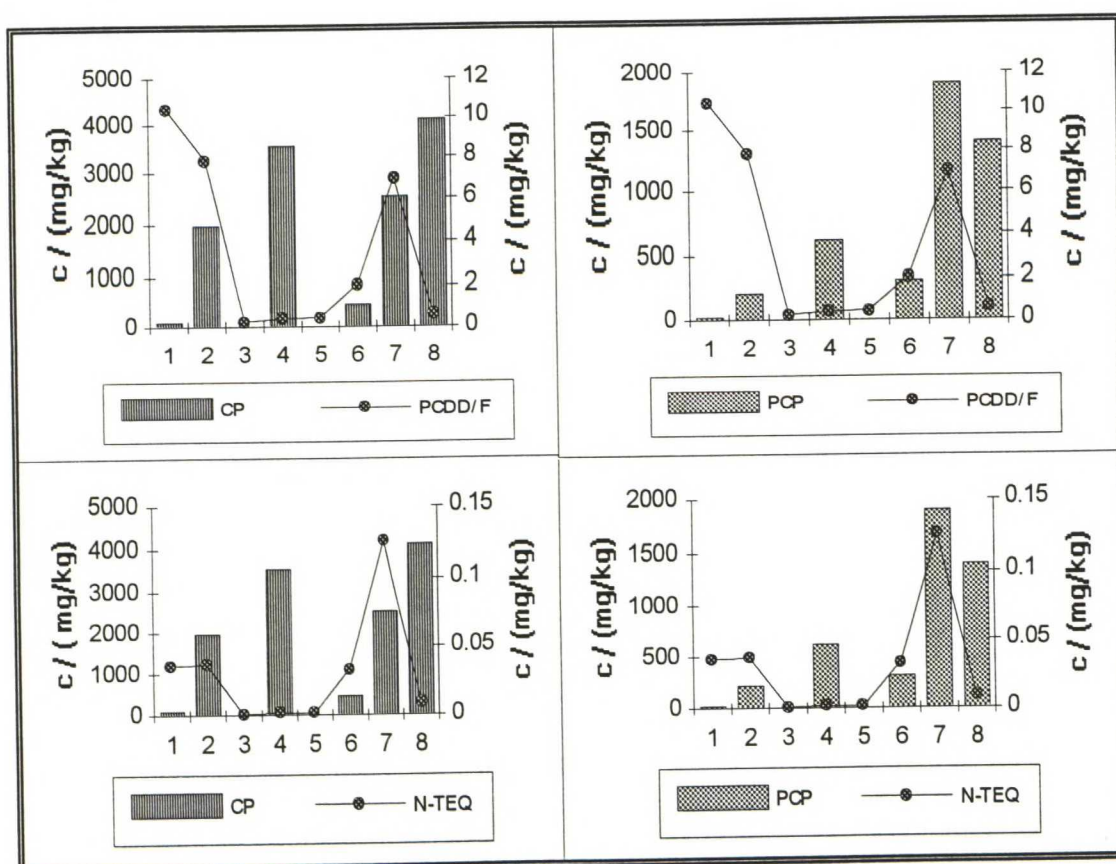
Ky-5:ssä oleva kokonaiskloorifenolimäärä on 390 000 mg/kg ja PCDD/F-yhdisteiden määrä 0,863 mg N-TEQ / kg. Jotta maan saastuneisuuden arvioinnissa käytettävää raja-arvoa pienempiin pitoisuuksiin päästäisiin, pitäisi yhdisteen PCDD/F-pitoisuuden NTEQ-arvon olla pienempi kuin 0,0005 mg/kg. Näin laskettuna pitäisi kokonaiskloorifenolipitoisuuden olla analysoitavassa näytteessä alle 226 mg/kg. Koska kloorifenoliyhdisteet ja PCDD/F-yhdisteet käyttäytyvät maassa eri tavoin, ei mainitunlaista kokonaiskloorifenolipitoisuuden arvoa voida asettaa.

Saaduista maanäytteistä analysoidut dioksiini-, furaani ja kloorifenolipitoisuudet osoittavat, ettei korkea PCDD/F-yhdisteiden pitoisuus selity korkealla kloorifenolipitoisuudella. Taulukossa 32 sekä kuvassa 19 on esitetty koottuna analysoitujen maanäytteiden PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet, pitoisuuksien NTEQ-arvot sekä vastaavien 2,3,4,6-tetrakloorifenoli-, pentakloorifenoli- sekä kokonaiskloorifenolipitoisuuksien arvot.



Taulukko 32. PCDD/F- ja CP-yhdisteiden pitoisuudet.

	Näyte	N-TEQ (mg/kg)	PCDD/PCDF (mg/kg)	2346-TeCP (mg/kg)	PCP (mg/kg)	kloorifenolit (mg/kg)
1.	I	0,035617	10,381800	52,68	23,45	93,46
2.	II	0,036690	7,815000	1389,15	213,89	1968,78
3.	III	<b>0,000721</b>	<b>0,265200</b>	<b>1,41</b>	<b>0,37</b>	<b>2,18</b>
4.	IV	0,001438	0,399600	2895,90	620,19	3549,55
5.	V	<b>0,001731</b>	<b>0,461900</b>	<b>3,79</b>	<b>1,27</b>	<b>5,14</b>
6.	kasa 5	0,033213	2,048100	150,00	310,00	468,00
7.	kasa 2	0,126333	6,898500	610,00	1900,00	2525,00
8.	kasa 3	0,008637	0,660600	2700,00	1400,00	4123,00



Kuva 19. Kloorifenoliyhdisteiden ja PCP:n pitoisuudet sekä PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet ja niiden N-TEQ-arvot.

PCDD/F-yhdisteiden korkea pitoisuus ei myöskään selity kaikissa analysoiduissa näytteissä korkealla PCP-pitoisuudella. Näytteen 3 kohdalla pentakloorifenolille asetettu ohjearvokin alittuu. Tarkasteltaessa näytteitä 1 ja 2, PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet ovat samaa suuruusluokkaa, mutta PCP-pitoisuudet poikkeavat toisistaan



huomattavasti. Korrelaatiota kokonaiskloorifenolipitoisuuden ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuden välillä ei ole, eikä myöskään pentakloorifenolipitoisuuden ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuden välillä.

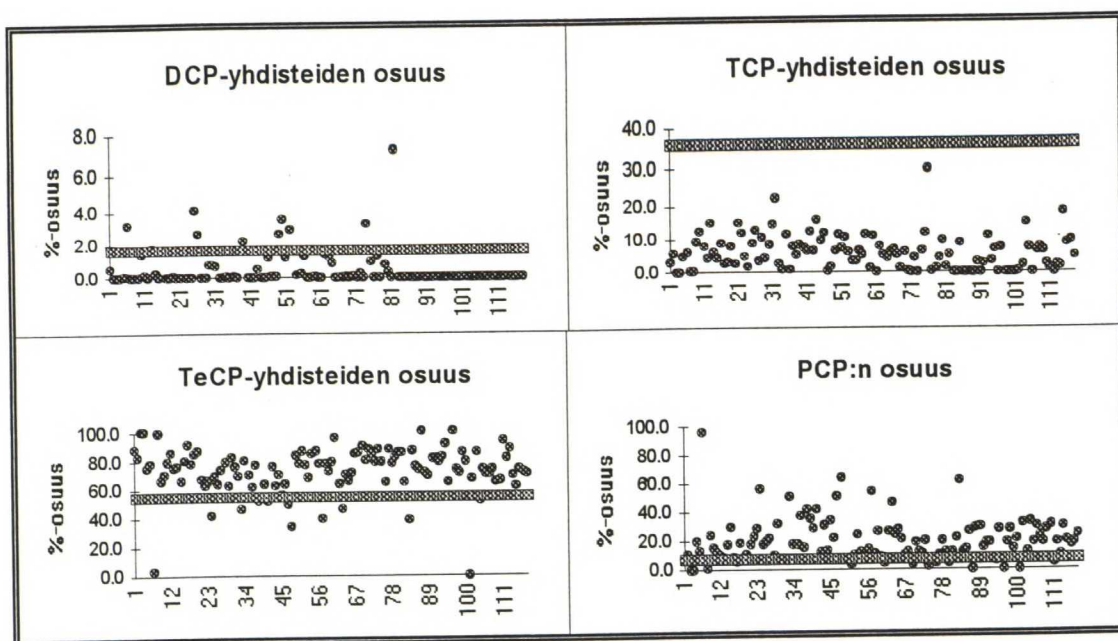
#### 10.5.4 Yhdisteiden kulkeutuminen

Kuvassa 17 esitetyistä kloorifenolipitoisuuksista havaitaan, että alueella lähekkäin olleista näytteenottopisteistä on analysoitu sekä erittäin korkeita että alle 10 mg/kg olevia pitoisuuksia. Kloorifenoli- ja PCDD/F-yhdisteet ovat kulkeutuneet eri puolilla aluetta eri tavoin ilmeisestikin kallion rikkonaisuuden vuoksi. Kalliopohjan muodot, erityisesti kallionkolot ovat Kolhon alueella vaikuttaneet yhdisteiden kulkeutumiseen, sekä se, että kallio on lähellä maanpintaa. Toiminnan päätyttyä tehtyjen raivaustöiden aikana maan pintakerros rikkoutui, jolloin dioksiini- ja furaaninyhdisteet sekoittuivat alempiin maakerrokseen. Saadut tulokset eivät vahvista olettamusta, että pentakloorifenolin ja PCDD/F-yhdisteiden kulkeutuminen maassa olisi samankaltaista (kappale 5 kuvat 6 ja 8).

Linjoilta otettujen vesinäytteiden (kuopan pohjalle noussutta vettä) kloorifenolipitoisuudet kuvaavat hyvin näytteenottopisteiden saastuneisuutta. Linjalta II otetun vesinäytteen tulos osoittaa alueen olevan puhdas kloorifenoleista. Linjalta III 20 metrin kohdalta otetusta näyteestä havaitaan alueen olevan saastunut. Linjalla I olevaan näytteenottopisteeseen (piste 88a kuvassa 18) kertyneestä vedestä analysoitiin korkea kloorifenolipitoisuus 80,1 mg/l. Näytteenottopiste koostui kahdesta maa-aineskerroksesta. Ylimmän kerroksen paksuus oli 1,20 metriä, jossa kloorifenolipitoisuus oli vähäinen 10,2 mg/kg. Alempi kerros ulottui 1,95 metrin syvyyteen, josta otetun maanäytteen kloorifenolipitoisuus oli 370 mg/kg. Nämä tulokset osoittavat, että alueella tapahtui kloorifenolihdisteiden kulkeutumista alempiin maa-aineskerrokseen.

#### 10.5.5 Näytteissä ja Ky-5:ssä olevien yhdisteiden osuudet

Saaduista tuloksista lasketaan, ovatko maanäytteistä analysoidut kloorifenoli- ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet samaa suuruusluokkaa kuin Ky-5:ssä olevat yhdisteiden osuudet. Kuvassa 20 on esitetty eri kloorifenolihdisteiden prosenttiosuudet kokonaispitoisuudesta analysoiduissa 119 maanäytteessä. Yhtenäinen viiva kuvaa Ky-5:ssä olevien yhdisteiden tyypillistä pitoisuutta.



**Kuva 20.** Kloorifenoliyhdisteiden prosenttiosuudet analysoiduissa näytteissä.

Analysoiduille näytteille lasketut keskiarvot ja keskihajonnat ovat dikloorifenoliyhdisteille 0,49 (ka) ja 1,07 (kh), trikloorifenoliyhdisteille 5,76 (ka) ja 5,24 (kh), tetrakloorifenoliyhdisteille 73,32 (ka) ja 16,27 (kh) sekä pentakloorifenolille 19,58 (ka) ja 15,05 (kh). Esitetyssä kuvassa havaitaan, että trikloorifenoliyhdisteiden osuus on kaikissa näytteissä huomattavasti pienempi kuin Ky-5:ssä ollut 2,4,6-trikloorifenolin osuus. Tämä osoittaa, että dikloorifenoli- ja trikloorifenoliyhdisteiden hajoamista on tapahtunut. Tetrakloorifenoliyhdisteiden ja pentakloorifenolin osuudet ylittyvät suurimmassa osassa näytteitä. Saaduista arvoista havaitaan myös, että keskihajonta on suuri. Laskettuja keskiarvoja ja keskihajontoja tarkasteltaessa pitää muistaa, että analysoituja maanäytteitä otettiin myös alueilta, joissa kokonaiskloorifenolipitoisuudet olivat sekä alle 10 mg/kg että yli 1000 mg/kg.

Taulukossa 33 on esitetty kaikkein saastuneimmista maamassoista otettujen näytteiden analyysituloksista lasketut sekä Ky-5:ssä olevien eri kloorifenoliyhdisteiden osuudet. Näytteet 6, 7 ja 8 ovat kokoomanäytteitä.



**Taulukko 33.** Kloorifenoliyhdisteiden prosenttiosuudet saastuneimmilta alueilta otetuissa näytteissä sekä Ky-5:ssä

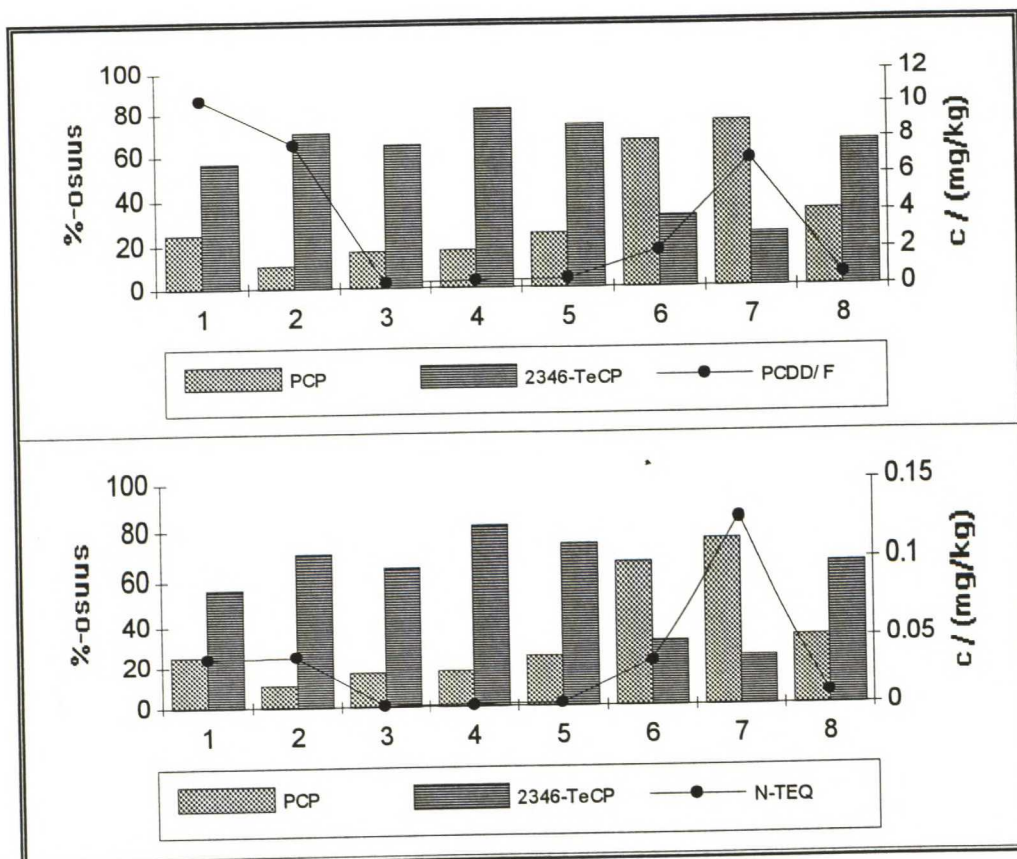
Kloorifenoli- yhdiste	I ( % )	II ( % )	III ( % )	IV ( % )	V ( % )	kasa 5 ( % )	kasa 2 ( % )	kasa 3 ( % )	Ky-5 ( % )
26-DCP	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,1
<b>24-DCP</b>	<b>3,67</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,7</b>
23-DCP	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,1
34-DCP	2,07	0,99	7,80	0	0	0	0	0	<0,1
<b>246-TCP</b>	<b>7,90</b>	<b>16,96</b>	<b>5,96</b>	<b>0,48</b>	<b>1,36</b>	<b>1,60</b>	<b>0,48</b>	<b>0,54</b>	<b>36,0</b>
235-TCP	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,1
245-TCP	2,08	0,49	3,21	0,28	0	0,11	0,08	0,025	0,1
234-TCP	0	0	0	0	0	0,04	0,02	0,005	<0,1
345-TCP	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,1
2356-TeCP	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,1
<b>2346-TeCP</b>	<b>56,40</b>	<b>70,6</b>	<b>64,68</b>	<b>81,6</b>	<b>73,7</b>	<b>32,04</b>	<b>24,2</b>	<b>65,5</b>	<b>55,4</b>
2345-TeCP	2,79	0,14	1,38	0,04	0,19	0	0	0	<0,1
<b>PCP</b>	<b>25,09</b>	<b>10,86</b>	<b>16,97</b>	<b>17,47</b>	<b>24,71</b>	<b>66,21</b>	<b>75,26</b>	<b>33,95</b>	<b>7,3</b>

Analysoiduille näytteille lasketut keskiarvot ja keskihajonnat ovat dikloorifenoliyhdisteille 0,48 (ka) ja 1,29 (kh), trikloorifenoliyhdisteille 4,41 (ka) ja 5,80 (kh), tetrakloorifenoliyhdisteille 58,58 (ka) ja 20,29 (kh) sekä pentakloorifenolille 33,82 (ka) ja 23,92 (kh). Lukuarvoista voidaan havaita, että lasketut keskihajonnat ovat suuret. Havaitaan myöskin, että kaikissa näytteissä pentakloorifenolin osuus oli suurempi kuin sen osuus on Ky-5:ssä.

Kappaleen 5 taulukossa 7 esitetään kloorifenoli- ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet Kitusen ja Salkinoja-Salosen tutkiman saha-alueen maaperässä. Esitetyistä arvoista on laskettu kloorifenoliyhdisteiden prosenttiosuudet (kokonaispitoisuus 1133 mg/kg). Saadut osuudet ovat dikloorifenoliyhdisteille 0,11 %, trikloorifenoliyhdisteille 0,77 %, tetrakloorifenoliyhdisteille 64,62 % sekä pentakloorifenolille 34,40 %. Tetrakloorifenoli-yhdisteille ja pentakloorifenolille laskettujen prosenttiosuuksien keskiarvot ovat samaa suuruusluokkaa kuin Kolhon alueelta otetuissa näytteissä.

Kuvassa 21 on esitetty saastuneimmilta alueilta otetuista näytteistä analysoitujen pentakloorifenolin ja 2,3,4,6-tetrakloorifenolin prosenttiosuudet, PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet sekä pitoisuuksien N-TEQ-arvot.





Kuva 21. PCP:n ja 2,3,4,6-TeCP:n prosenttiosuudet, PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet sekä pitoisuuksien N-TEQ-arvot.

Tuloksia tarkasteltaessa on huomattava, että näytteet 1-5 otettiin koekuopista ja näytteet 6, 7 ja 8 kokoomanäytteinä kasoista. Kaikkein suurimmat pentakloorifenolipitoisuudet saatiin kasoista otetuista kokoomanäytteistä. Kuvasta 25 voidaan havaita kaikkein suurimman pentakloorifenoliosuuden vastaavan suurinta N-TEQ-arvoa, mutta ei suurinta PCDD/F-yhdisteiden pitoisuutta. Pentakloorifenolin suurempi prosenttiosuus 2,3,4,6-tetrakloorifenoliin verrattuna korreloi näytteissä 6 ja 7 korkeaa PCDD/F-yhdisteiden pitoisuutta. Muissa näytteissä ei korrelaatiota pentakloorifenolin prosenttiosuuden ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuden välillä ole. Analysoitujen näytteiden määrä oli kuitenkin niin pieni, ettei yleistäviä johtopäätöksiä voida tehdä.

Taulukossa 34 on esitetty analysoitujen maanäytteiden sekä Ky-5:ssä olevien PCDD/F-yhdisteiden prosenttiosuudet kokonaispitoisuudesta.

**Taulukko 34.** PCDD/F-yhdisteiden prosenttiosuudet saastuneimmilta alueilta otetuissa näytteissä sekä Ky-5:ssä.

Yhdiste	I ( % )	II ( % )	III ( % )	IV ( % )	V ( % )	kasa5 ( % )	kasa2 ( % )	kasa3 ( % )	Ky-5. ( % )
muut TCDF	0,06	0	0,01	0,06	0,02	0,10	0,03	0	0,62
2378-TCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,01
2378-TCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,01
muut TCDD	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0,32
12378-PF	0	0	0	0	0	0,01	0	0,01	<0,01
23478-PF	0	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0,09
muut PeCDF	0,24	0	0,10	0,25	0,13	0,40	0,16	0,16	1,46
12378-PD	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,01
muut PeCDD	0,29	0	0,02	0,18	0,07	0,12	0,01	0,12	0,90
123478-HF	1,68	0	0	0	0	12,15	15,21	9,20	7,86
123678-HF	0	0	0	0	0	0	0	0	0,05
234678-HF	0,05	0	0,08	0,07	0,03	0,10	0,02	0,06	<0,01
123789-HF	0	0	0	0,02	0	0	0	0	<0,01
muut HxCDF	0,03	13,29	7,45	26,97	11,42	0,00	0,02	0	<0,01
123478-HD	0	0	0	0	0	0	0	0	<0,01
123678-HD	0,18	0	0,03	0,14	0,04	0,10	0,04	0,17	0,45
123789-HD	0,05	0	0,01	0,01	0	0,02	0	0,06	0,01
muut HxCDD	1,51	0,01	0,13	0,93	0,18	1,26	0,17	2,97	6,10
1234678-F	5,29	46,90	20,54	30,83	33,83	35,30	27,46	32,45	42,00
muut HpCDF	4,23	39,62	25,05	20,38	31,18	27,21	27,70	32,26	29,80
1234789-F	0,07	0	0	0	0,04	0	0	0	<0,01
muut HpCDD	1,02	0,01	0,08	0,88	0,33	0,93	0,32	0,71	3,16
1234678-D	0,61	0,01	0,07	0,44	0,26	0,51	0,29	0,54	1,34
OCDF	52,91	0,13	46,06	17,83	21,75	19,61	27,23	20,16	5,40
OCDD	31,75	0,04	0,34	1,00	0,70	2,17	1,31	1,11	0,37

Tuloksista lasketut keskiarvot ja keskihajonnat ovat 1,2,3,4,6,7,8-heptaklooridibentsofuraanille 29,1 % (ka), 12,2 % (kh), muille heptaklooridibentso-furaaniyhdisteille 26,0 % (Ka), 10,4 % (kh), oktaklooridibentsofuraanille 25,7 % (ka), 16,7 % (kh).

Kappaleen 5 taulukossa 7 esitetyistä arvoista lasketut PCDD/F-yhdisteiden prosenttiosuudet (kokonaispitoisuus 500 ng/kg) ovat: 1,2,3,4,6,7,8-heptaklooridibentsofuraanille 38,6 %, muille heptaklooridibentsofuraani-yhdisteille 28,5 % sekä oktaklooridibentsofuraanille 0,6 %. Tuloksista havaitaan, että Kolhon saha-alueelta analysoiduista näytteistä löytyi huomattavasti enemmän oktaklooridibentsofuraania. Näytteessä 1 oktaklooridibentso-p-dioksiinin osuus on myös erittäin suuri. PCDD/F-yhdisteiden prosenttiosuuksien erot selittyvät Ky-5-valmistuserien koostumuksen eroavaisuuksilla. Kolhon entiseltä saha-alueelta kaikkein myrkyllisintä yhdistettä 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiinia löytyi vain pieniä määriä 0-11 ng/kg.



### 10.5.6 Saastuneisuusaste ja raja-arvot

Rosen ym. (1994) tutkimusten mukaan alueen saastuneisuusaste voidaan jaotella PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuksien kokonaissummalle taulukossa 35 esitettävällä tavalla.

**Taulukko 35.** Alueen saastuneisuusasteen luokittelu (Rose ym. 1994).

Luokka	Saastuneisuusaste	Pitoisuus (ng/kg)
I	luonnonvarainen taustapitoisuus sedimentissä	< 200
II	nykyaikainen tausta sedimentissä	200 - 1 000
III	lievästi saastunut alue	1 000 - 2 000
IV	saastunut alue	2 000 - 10 000
V	pahoin saastunut alue	10 000 - 100 000
VI	erittäin pahoin saastunut alue	> 100 000

Analysoidut maanäytteet osoittavat, että alue on erittäin pahoin saastunut.

Vertailuarvona käytettävä PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuden arvo 100 000 ng/kg ylittyy kaikissa taulukoissa 25 ja 32 esitetyissä analyysituloksissa, ensimmäisen näytteen kohdalla jopa satakertaisesti.

Verratessa Hollannissa ja Saksassa käytettäviä arvoja Suomessa käytössä oleviin raja- ja ohjearvoihin havaitaan, että näissä maissa käytettävät arvot ovat pääosin vieläkin tiukempia. Hollannissa kloorifenoliyhdisteille asetetut raja-arvot ovat muiden kuin pentakloorifenolin (5 mg/kg) kohdalla huomattavasti alhaisemmat kuin Suomessa käytettävät. Hollannissa annettavat raja-arvot riippuvat maan laadusta. Saksassa dioksiini- ja furaanipitoiselle maalle ehdotettu tavoitearvo on alle 5 ng TEQ/kg, mikä on pienempi kuin Suomessa käytössä oleva ohjearvo 20 ng TEQ/kg.

Onkin havaittavissa, että viranomaiset tulevat tiukentamaan lähitulevaisuudessa annettavia ohje- ja raja-arvoja huomattavasti. Toiminnanharjoittajien on varauduttava jo kunnostettujen alueiden jatkokäsittelyyn vaatimusten kiristyessä. Arvojen tiukentaminen tuottaa ongelmia saneeraajille, koska useimmilla menetelmillä alhaisiin kloorifenoli-, dioksiini- ja furaanipitoisuuksiin pääseminen on ongelmallista. Aumakomposteissa alle 10 mg/kg kloorifenolipitoisuuksiin pääsemisen kestää kauan verrattuna suurten pitoisuuksien puoliintumiseen. Kloorifenolien puoliintumisaika orgaanisessa maassa on 6-10 kuukautta ja epäorgaanisessa maassa 2-12 kuukautta.



## 10.6 Alueella suoritettut toimenpiteet

Saastuneen alueen reunoille kaivetuista linjoista havaittiin kalliopinnan päällä olevan paikoitellen vain 20 cm paksu kerros saastunutta maa-ainesta. Kalliopinta ei laskenut tutkittavalla alueella yli kolmen metrin syvyyteen. Havaittiin myös, että kalliopinta oli erittäin rikkonainen ja käsiteltävien maamassojen tarkka arviointi ilman kalliopinnan muotojen lisäselvitystä olisi mahdotonta. Koska alueella olevat saastuneet maamassat haluttiin saneerata mahdollisimman nopeasti, aloitettiin maamassojen kaivaminen.

### 10.6.1 Maamassojen kaivaminen

Kaivettaessa maamassoja pyrittiin selvittämään eri tavoin saastuneiden maiden määrät siirtämällä lievästi saastuneet maat eri kasoihin. Kuvassa 23 on esitetty vihreällä katkoviivalla kaivetun alueen rajat. Ensimmäiseksi alueelta kaivettiin myöhemmin tuotu puhdas pintamaakerros. Erityisen tärkeää oli, ettei maa kontaminoituisi alemmista kerroksista. Linja II oli todettu puhtaaksi saatujen analyysitulosten perusteella, joten se peitettiin ja kaivettu pintamaa kasattiin tämän alueen päälle. Näistä maamassoista muodostui kasa 1, minkä tilavuus on 250 m<sup>3</sup>. Kuva 22 otettiin pintamaakerrosten kaivamisen yhteydessä.



Kuva 22. Pintamaakerrosten kaivaminen.

Saastuneen maan kaivaminen aloitettiin kaikkein saastuneimmasta paikasta entisen kastelualtaan kohdalla. Maata kaivettiin myös kolmesta muusta kohdasta, joissa dioksiini- ja furaanipitoisuuden oli todettu olevan yli 500 ng/kg:ssa, sekä alueelta, missä kokonaiskloorifenolipitoisuus oli yli 1000 mg/kg:ssa. Kuvassa 23 on esitetty nämä alueet punaisella katkoviivalla rajattuina. Kaivettujen maamassojen määräksi tuli 120 m<sup>3</sup> ja ne siirrettiin varastorakennuksen lähelle odottamaan jatkokäsittelyä.

Linjojen I ja III väliseltä alueelta koottiin kasoiksi 2 ja 3 maamassoja, joiden kloorifenolipitoisuus pääteltiin todella voimakkaan hajun perusteella korkeaksi. Kummankin kasan tilavuus on 50 m<sup>3</sup>.

Kaivuutöiden jatkuessa kasattiin erilleen maamassat joiden kokonaiskloorifenolipitoisuus olisi alle 800 mg/kg. Näistä maamassoista muodostui kasa 5, jonka tilavuus on 600 m<sup>3</sup>. Taulukoissa 23 ja 24 esitetyistä tuloksista havaitaan, että analysoidut pitoisuudet olivat alle 500 mg/kg.

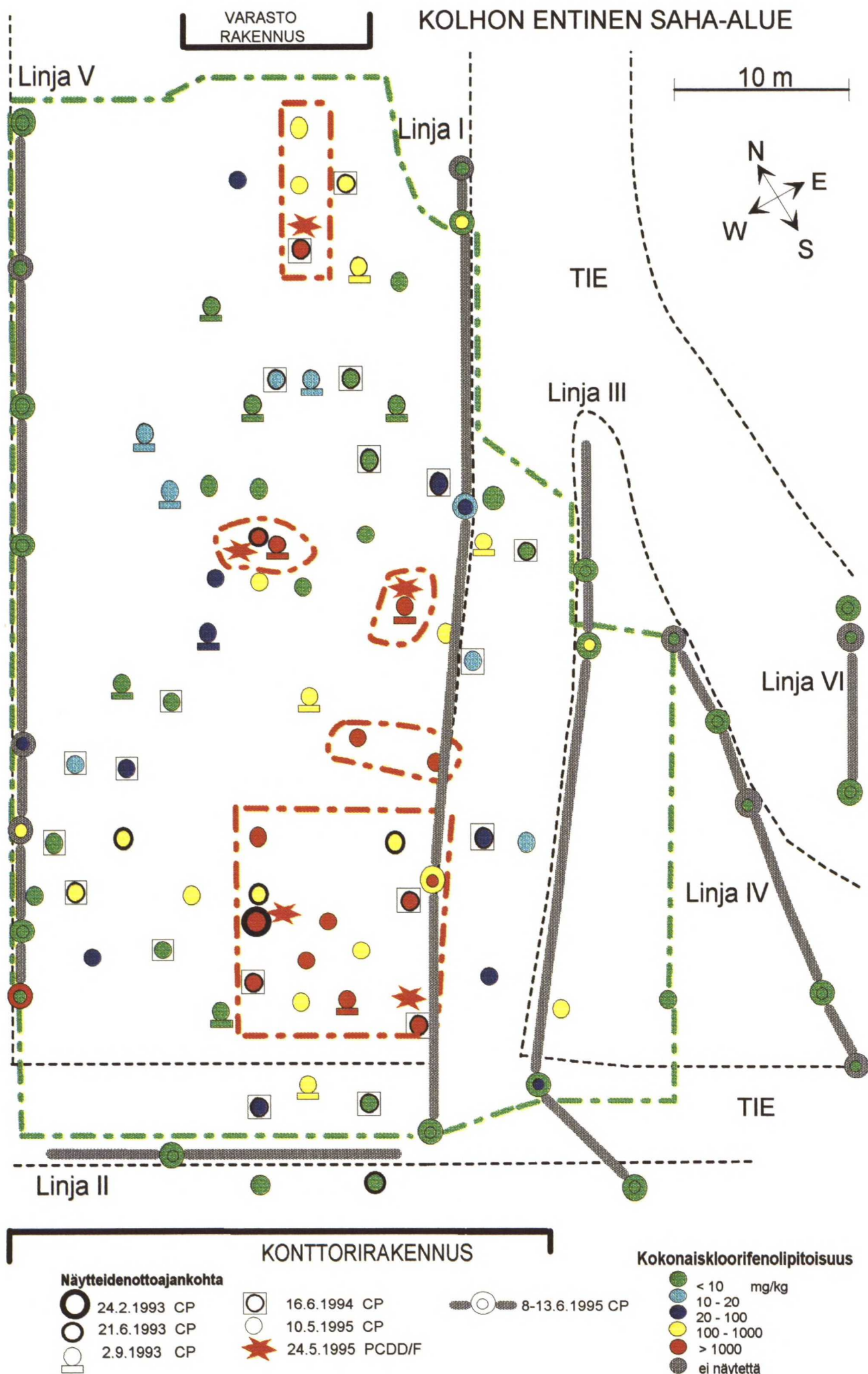
Pintamaakasasta otettiin kolme kokoomanäytettä, joiden kloorifenolipitoisuudet analysoitiin. Tulokset on esitetty taulukossa 24. Kompostoitavaksi aiotusta maasta otettiin kaksi kokoomanäytettä, joista toisesta analysoitiin myös PCDD/F-yhdisteet. Kasoista 2, 3 ja 4 otettiin kokoomanäytteet ja niiden kloorifenolipitoisuudet analysoitiin sekä kasojen 2 ja 3 PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet. Tulokset on esitetty taulukoissa 23 ja 24.

### 10.6.2 Toimenpiteet kaivamisen jälkeen

Kaikista kaivetuista maista seulottiin kivenlohkareet erilleen. Kuvassa 23 esitetyssä kartassa punaisella katkoviivalla rajattujen alueiden maat (120 m<sup>3</sup>) kuljetettiin Ekokem Oy:n. Maita oli yhteensä 200 000 kg.

Kalliopinta entisen kastelualtaan kohdalla puhdistettiin mahdollisimman hyvin. Alueella olleet kallionkielekkeet ja syvänteet puhdistettiin lapioimalla ja harjaamalla saastunut maa mahdollisimman tarkasti pois. Näistä maamassoista syntyi kasa 4, jonka tilavuus on 50 m<sup>3</sup>. Kuva 24 otettiin puhdistetusta kalliopinnasta. Kaivamisen loputtua syyskuussa alkoivat vesisateet ja kallionkolot täyttyivät vedellä. Kuva 25 otettiin kallionkoloihin kertyneestä sadevedestä.



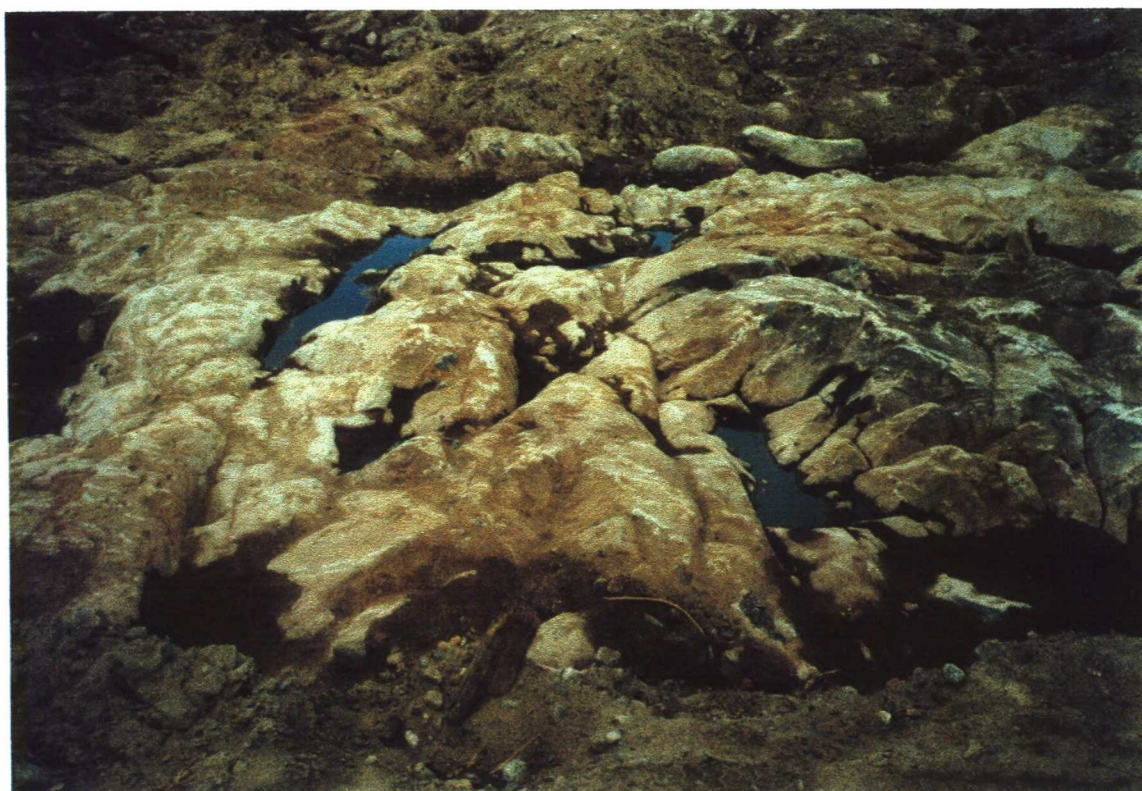


Kuva 23. Kolhon saha-alueelta kaivetut maamassat.





Kuva 24. Puhdistettu kalliopinta entisen kastelualtaan alueella.



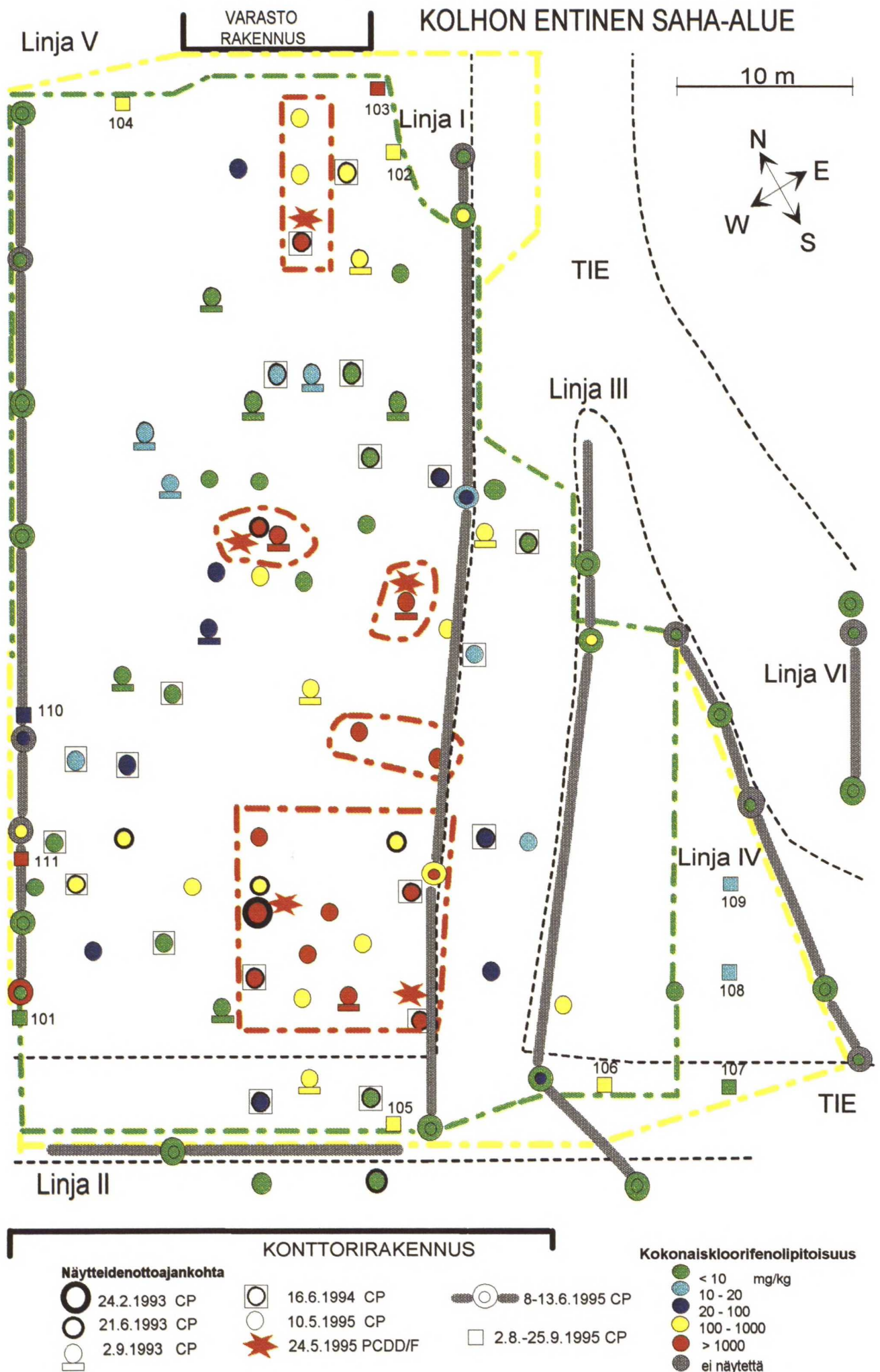
Kuva 25. Kallionkoloihin kertynyttä sadevettä.

Alueelle jäänyttä vettä käytettiin puhdistuksen loppuvaiheessa hyväksi. Kalliopinnat pestiin uppopumpun avulla kallionkoloista pumpatulla vedellä, jolloin saastunut maa irtosi helpommin. Lopuksi vesi pumpattiin 1000 litran muovikontteihin. Konteissa säilytetään kloorifenoleilla saastunutta vettä noin 25000 litraa. Veden kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet analysoitiin. Tulokset on esitetty taulukossa 30. Vesi on tarkoitus käyttää hyväksi alueella tapahtuvassa kloorifenolipitoisen maan kompostoinnissa kompostiaumojen kasteluvetenä.

Kuvassa 23 vihreällä katkoviivalla esitetyn kaivetun alueen reunoilta otettiin näytteitä tarvittavien jatkotoimenpiteiden selvittämiseksi. Tulokset on esitetty taulukoissa 27 ja 28. Näytteenottopisteet sekä jatkotoimenpide ehdotukset on esitetty kuvassa 26. Jatkotoimenpide-ehdotuksia käsitellään seuraavassa kappaleessa.

Kaivamisen aikana esiintulleet kivenlohkareet ja betoninpalat haudattiin takaisin syvänteisiin ja alue täytettiin puhtaalla hiekalla.





Kuva 26. Jatkotoimenpide-ehdotukset Kolhon saha-alueella.



## 10.7 Jatkotoimenpide-ehdotukset

Kolhon entinen saha-alue on kaavoitettu teollisuuskäyttöön. Alueen käyttötarkoitus ei tule muuttumaan, mikä huomioidaan saneeraussuunnitelmaa tehtäessä. Saastuneiden maa-alueiden kunnostaminen edellyttää saneerattavalle alueelle tehdyn ympäristölupahakemuksen hyväksymistä jätelain mukaisesti. Seuraavassa esitetään kahdelle eri alueelle tehtyihin lupahakemuksiin annetut lääninhallituksen sekä korkeimman hallinto-oikeuden päätökset.

Hämeen lääninhallituksen antamassa päätöksessä (Vääksyn sahalle 5.5.1993, Numero 95/A231) todettiin, ettei teollisuusalueeksi kaavoitetulla alueella alle 10 mg/kg kloorifenolipitoisuus aiheuta terveydelle tai ympäristölle haittaa, jos kloorifenolien huuhtoutuminen sade- ja valumavesien mukana estetään. Tähän päätökseen nojaten voidaan olettaa, ettei maamassoille joissa kokonaiskloorifenolipitoisuus on alle 10 mg/kg tarvitse suorittaa saneeraustoimenpiteitä.

Kuvassa 26 on esitetty keltaisella katkoviivalla ne alueet, joissa kaivamista täytyy vielä jatkaa, jotta päästäisiin alle 10 mg/kg kloorifenolipitoisuuteen. Ennen kaivamisen aloittamista alueelta poistetaan siellä varastoitavia kyllästämön puunippuja sekä varmistetaan, että liikenne pystytään ohjaamaan muita reittejä pitkin kaivettaessa teiden kohdalta. Kaivettavien alueiden puhtaus varmistetaan analysoimalla tarvittava määrä näytteitä.

Korkeimman hallinto-oikeuden päätöksessä (Lahdessa sijaitsevalle Rauma-Repolan alueelle 21.8.1992, Taltio n:o 2864) todettiin, ettei maa-aineksen toimittamista betonoituna yhdyskuntajätteenä kaatopaikalle sallita. Dioksiini- ja furaanipitoinen maa-aines, jonka pitoisuus on yli 500 ng/kg kuiva-ainetta 2,3,7,8-TCDD Nordic-ekvivalenteiksi laskettuna, tulee toimittaa Ekokem Oy:lle. Tämän päätöksen mukaan voidaan olettaa dioksiini- ja furaanipitoisen maa-aineksen käsittelyn olevan tarpeellista, jos yhdisteiden pitoisuus ylittää kyseisen raja-arvon.

Alkuperäisen saneeraussuunnitelman mukaisesti maamassat, joissa kokonaiskloorifenolipitoisuus olisi 10-800 mg/kg, kompostoitaisiin alueella, ja saastuneimmat maat toimitettaisiin Ekokem Oy:lle käsiteltäväksi. Suunnitelman mukaisesti vietiin 200 000 kg maata Ekokem Oy:lle käsiteltäväksi. Tällöin arvioitiin, että ainoastaan alueilla, joissa analysoidut kloorifenolipitoisuudet olivat erittäin korkeita, dioksiini- ja furaanipitoisuudelle asetetut rajat ylittyisivät. Myöhemmin kasoista analysoitujen PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet osoittivat, että myös kasojen maamassoissa

pitoisuudet ylittyivät. Kompostoitavaksi aiotussa 600 m<sup>3</sup> kasassa PCDD/F-yhdisteiden pitoisuus on 2 048 000 ng/kg ja N-TEQ-arvo 33 200 ng/kg, joten pitoisuus ylittää annetun raja-arvon. Myös kolmessa 50 m<sup>3</sup> kasassa PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudelle annettu raja-arvo ylittyy. Näissä kasoissa kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet ovat yli 2 000 mg/kg. 250 m<sup>3</sup>:n hiekkaisesta pintamaakasasta ei PCDD/F-yhdisteitä ole analysoitu.

Tällä hetkellä kloorifenoleita, dioksiineja ja furaaneja sisältävät maamassat on varastoitu saha-alueelle odottamaan jatkokäsittelyä.

Seuraavassa esitetään eri vaihtoehtoja alueella olevien maamassojen käsittelemiseksi. Pelkästään kloorifenoleita sisältävät maamassat on tehokkainta ja edullisinta kompostoida saha-alueella. Dioksiini- ja furaanipitoisten maamassojen käsittelyvaihtoehtoja selvitetään seuraavissa kappaleissa.

### 10.7.1 Kompostointi

Dioksiini- ja furaanipitoisten maiden kompostointi perustuu siihen, että dioksiinit ja furaanit eivät häiritse kloorifenolien hajoamista kompostissa. Kloorifenolien hajottaminen kompostoimalla on perusteltua siksi, että ne liikkuvat maaperässä ja saattavat siten aiheuttaa ympäristöhaittoja varastoinnin aikana. Dioksiinit ja furaanit taas pysyvät paikallaan maassa ja siten pelkästään niitä sisältävien maa-ainesten varastoiminen mahdollista myöhempää käsittelyä varten on turvallista.

Saastuneiden saha-alueiden maiden dioksiini- ja furaanipitoisuutta ei ole analysoitu monissakaan kohteissa. Voidaan olettaa, että suoritetuissa Ky-5:llä saastuneiden maiden kompostoinneissa on ollut mukana myös PCDD/F-yhdisteitä. Tarkasteltaessa kloorifenolien hajotusta kappaleessa 7.1.3 havaitaan, että suoritetuissa kompostoinneissa kloorifenolipitoisuus on ollut todella korkea (jopa 9 000 mg/kg) ja kloorifenoliyhdisteiden hajoamista on tapahtunut. PCDD/F-yhdisteiden läsnäolo ei todennäköisesti vaikeuta kloorifenoliyhdisteiden hajoamista.

Jos Kolhon alueen dioksiini- ja furaanipitoisten maiden kompostoimiseen saadaan lupa, on muistettava, että käsiteltävä maamassa tulee kasvamaan kuoren lisäyksen johdosta 1 500 m<sup>3</sup>:iin. PCDD/F-yhdisteiden hävittäminen polttamalla tulisi tällöin maksamaan noin 9,6 milj. mk. Muiden mahdollisten menetelmien kustannukset ja puhdistamiseen tarvittava aika selviävät vasta tulevaisuudessa.



Huomioitavaa on, että yhdisteiden pitoisuuksien N-TEQ-arvot olivat erittäin korkeita, jopa 126 000 ng/kg. Tämä asettaa käytettävälle menetelmälle suuret vaatimukset, jotta päästään nykyisen raja-arvon alle.

Tulevaisuudessa oletettavasti eri aineille annetut ohje- ja raja-arvot kiristyvät, koska tieto aineiden haitallisuudesta lisääntyy. Viranomaiset voivat myös antaa määräyksiä maamassoissa olevien uusien yhdisteiden, esimerkiksi PCB:n, pitoisuuksien määrittämisestä.

### 10.7.2 Poltto Ekokem Oy:ssä

Nykyinen käytäntö on toimittaa kaikki maat, joissa dioksiini- ja furaanipitoisuuden NTEQ-arvo on yli 500 ng/kg, Ekokem Oy:lle. Maan polttaminen maksaa noin 4000 mk / 1000 kg. Kolhon alueella on dioksiini- ja furaanipitoista savi- ja silttimaata noin 750 m<sup>3</sup> eli noin 1 200 000 kg. Maan polttaminen Ekokem Oy:ssä maksaisi noin 4,8 milj. mk sekä lisäksi kuljetuskustannukset.

Maan polton mielekkyyttä tarkasteltaessa pitää ottaa huomioon korkeiden käsittelykustannusten lisäksi polton yhteydessä syntyvän jäännöstuhkan loppusijoittaminen sekä se, ettei käsiteltyä maata voida enää käyttää hyväksi. Ekokem huolehtii polton yhteydessä syntyvän kuonan, tuhkan ja briketoidun pölyn varastoisesta omalle erikoiskaatopaikalleen. Kolhon entisellä saha-alueella käsiteltävien maamassojen korvaaminen uusilla ei aiheuta suuria lisäkustannuksia, koska maata voidaan hakea lähellä olevalta yhtiön omalta soramontulta.

Polttaminen on tällä hetkellä varmin dioksiini- ja furaanipitoisten maamassojen käsittelymenetelmä. Muodostuvat käsittelykustannukset pystytään arvioimaan ja yhdisteiden hajoaminen on varmaa. Tulevaisuudessa maamassojen loppusijoittamisesta tai kiristyvistä raja-arvoista ei muodostu ongelmaa.

### 10.7.3 Muut menetelmät

Stabilointia on käytetty saha-alueiden maiden kunnostamiseen, mutta nykyisen tietämyksen mukaan ekobetonointi ei ole suositeltava eristysmenetelmä orgaanisille aineille. Myös korkein hallinto-oikeus on päätöksessään todennut, ettei dioksiini- ja furaanipitoisen maa-aineksen toimittamista betonoituna yhdyskuntajätteenä kaatopaikalle sallita.



Dioksiini- ja furaanipitoisen maan puhdistaminen käyttäen ylikriittistä hiilidioksidiuuttoa on eräs tulevaisuuden puhdistusmenetelmistä. Suomessa kehitetyllä laitteistolla ei kuitenkaan vielä päästä riittävän alhaisiin jäännöspitoisuuksiin, eikä laitteisto sovellu suuressa mittakaavassa tapahtuvaan puhdistukseen. Tulevaisuuden menetelmät voivat perustua myös valvotuissa olosuhteissa tapahtuvaan bakteerien tai sienten käyttöön.

Eräs ratkaisu PCDD/F-yhdisteitä sisältävien maiden käsittelyyn olisi perustaa niille oma valvottu erikoiskaatopaikka, missä maamassat voisivat odottaa tulevaisuudessa kehittyvien menetelmien käyttöönottoa. Erikoiskaatopaikkojen perustamis- ja käyttökustannukset ovat kuitenkin huomattavat.

Seuraavilla menetelmillä on saavutettu hyviä tuloksia PCDD/F-yhdisteiden hajottamisessa, mutta ne eivät vielä sovellu suurten maamassamäärien käsittelyyn. In situ -vitrifikaatio kehitettiin radioaktiivisesti saastuneen maan puhdistamiseen. Menetelmä on tehokas, mutta käyttökustannukset ovat erittäin korkeat. Fotolyysiä käytettäessä rajoittavana tekijänä on auringonvalon saatavuus. Laboratoriokokeissa on PCDD/F-yhdisteitä hajoitettu tehokkaasti koboltti-60 gammasäteilyn avulla, mutta menetelmä ei sovellu vielä suuremmassa mittakaavassa käytettäväksi.

## 11 YHTEENVETO

Sahoilla käytettyjen sinistymänsuoja-aineiden aiheuttamat ympäristöhaitat ovat tulleen yleiseen tietoisuuteen vasta 1980-luvulla. Ky-5:n normaali käyttö sahoilla kastelumenetelmän yhteydessä on johtanut vakaviin maaperän ja pohjaveden saastumisiin. Syynä saastuneisuuden laajuuteen on osittain huolimattomat työskentelytavat, joilla sinistymänsuoja-ainetta sahoilla käsiteltiin. Huolimattonta käyttöä on lisännyt myös se, ettei Ky-5:tä ole pidetty kovinkaan myrkyllisenä. Tekniset suojatoimet ovat lisäksi olleet alkeellisia. Käsittelyaltaat olivat yleensä ulkona, paljaalla maalla ilman ylivuotojen keräysjärjestelmää. Ky-5:n valmistus lopetettiin vuonna 1984 ja käyttö Suomessa kiellettiin vuonna 1988, koska havaittiin yhdisteiden biohajoamattomuus sekä aineessa epäpuhtautena olevien dioksiinien ja furaanien ympäristömyrkyllisyys.

Ky-5:ssä pääkomponentteina ovat pentakloorifenoli, 2,3,4,6-tetrakloorifenoli ja 2,4,6-trikloorifenoli. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (PCDD) ja dibentsofuraanit (PCDF) muodostavat ryhmän yhdisteitä, joita kutsutaan dioksiineiksi ja furaaneiksi (PCDD/F). KY-5:ssä on kymmeniä eri PCDD/F-yhdisteitä keskimäärin 65 mg/kg, mutta kaikkein toksisimpia yhdisteitä vain pieniä pitoisuuksia.

Kloorifenolit eivät huuhtoudu helposti maa-aineksesta ja ovat Suomen olosuhteissa hyvin pysyviä säilyen maassa kymmeniä vuosia. Saha-alueilta kloorifenoleita löytyy maan pintakerroksista sekä myös syvemmältä maasta kastelualtaiden lähistöltä, sahatavaran käsittely- ja varastointipaikoilta sekä saha-alueen pinta- ja pohjavesistä.

PCDD/F-yhdisteet ovat kemiallisesti ja fysikaalisesti stabiileja ja melkein liukenemattomia veteen. Yhdisteet rikastuvat ravintoketjussa korkeimpien eläinten rasvakudokseen. Ne adsorboituvat voimakkaasti maan orgaaniseen aineeseen eivätkä huuhtoudu helposti sateen tai pohjaveden vaikutuksesta.

Saastuneen maa-alueen kunnostuksen tavoitteena on poistaa maaperän saastuneisuuden aiheuttama ympäristö- ja terveyshaitta. Saneeraustoimenpiteiden tarvetta voidaan alustavasti arvioida vertaamalla saastuneeksi epäillyn maaperän haitallisten aineiden pitoisuutta kyseessä olevien aineiden taustapitoisuuksiin alueen lähiympäristössä tai annettuihin luonnontilaisen maan pitoisuuksiin tai ihmiselle vaarattomiin pitoisuuksiin. Maan saastuneisuuden arvioinnissa ei nykyisin ole käytettävissä valtioneuvoston päätöksenä annettuja ohje- ja raja-arvoja, vaan viranomaiset päättävät tapauskohtaisesti Samase-raportissa ehdotettujen arvojen



soveltamisesta riskien arvioinnin perusteella. On havaittavissa, että viranomaiset tulevat tiukentamaan lähitulevaisuudessa annettavia ohje- ja raja-arvoja huomattavasti. Toiminnanharjoittajien on varauduttava jo kunnostettujen alueiden jatkokäsittelyyn vaatimusten kiristyessä. Arvojen tiukentaminen tuottaa ongelmia saneerauksen suorittajille, koska useimmilla menetelmillä alhaisiin kloorifenoli-, dioksiini- ja furaanipitoisuuksiin pääseminen on vaikeaa.

Vasta viime vuosina on alettu tutkia saastuneilla saha-alueilla maan dioksiini- ja furaanipitoisuuksia, mikä johtuu osittain siitä että PCDD/F-yhdisteitä on pystytty analysoimaan luotettavasti vasta 1980-luvun loppupuolella. Kartoitettaessa maan dioksiini- ja furaanipitoisuutta on ongelmana näytteiden analysoinnin kalleus. Yksi analyysi maksaa 4000-8000 markkaa, kloorifenolianalyysi maksaa vain 400-700 markkaa, joten selvittäessä dioksiini- ja furaaninyhdisteiden liikkumista maassa ei voida suorittaa yhtä mittavaa näytteiden ottoa kuin kloorifenolipitoisuutta kartoitettaessa.

Toiminnan loputtua Kolhon saha-alueella purettiin kuormauspöytä ja kasteluallas hävitettiin. Analyysitulokset osoittivat, että alue on erittäin pahoin saastunut. Saha-alueelta löytyi kuitenkin vain pieniä määriä kaikkein toksisimpia PCDD/F-yhdisteitä. Raivaustöitä tehtäessä maan pintakerros rikkoutui, jolloin maan ylimpiin orgaanisiin kerroksiin sitoutuneet dioksiini- ja furaaninyhdisteet sekoittuivat alempiin maakerroksiin. Kloorifenolinyhdisteet sekä dioksiini- ja furaaninyhdisteet ovat kulkeutuneet eri puolilla aluetta eri tavoin myös kallion rikkonaisuuden vuoksi. Kalliopohjan muodot, erityisesti kallionkolot sekä se, että kallio oli lähellä maanpintaa ovat vaikuttaneet yhdisteiden kulkeutumiseen. Tutkitun alueen olosuhteet olivat poikkeukselliset.

Saadut tulokset eivät tukeneet kirjallisuudessa esitettyä oletusta, minkä mukaan pentakloorifenolin sekä dioksiini- ja furaaninyhdisteiden kulkeutuminen maassa olisi samankaltaista. Tuloksia tarkasteltaessa havaittiin myös, kuinka vaikeaa on saada alueen saastuneisuutta kuvaava luotettava analyysitulostulos. Raja-arvojen alentuessa analyysitulosten epätarkkuus on ratkaisevammassa osassa, ja tuloksista tehtävät johtopäätökset voivat olla mielivaltaisia.

Kloorifenolinyhdisteitä sisältävät maamassat käsitellään eri tavalla kuin dioksiini- ja furaaninyhdisteitä sisältävät maat, minkävuoksi ne halutaan kaivaa erilleen. Mikäli maamassan käsittelytarve perustuu pelkästään kohonneeseen kloorifenoli-



pitoisuuteen, on käsittelymenetelmä yleensä ollut aumakompostointi. Kompostointi on tehokas ja edullinen menetelmä hajotettaessa kloorifenoleja biologisesti. Hyvin lievästi saastuneet maat, joiden kloorifenolipitoisuus on alle 10 mg/kg, on läjitetty joko kaatopaikalle tai kaivuualueen läheisyyteen. Uuden kaatopaikkadirektiivin myötä kaatopaikoille vietävien maamassojen sallittu kloorifenolipitoisuus tulee jatkossa olemaan huomattavasti pienempi.

Polttaminen Ekokem Oy:ssä on tällähetkellä varmin dioksiini- ja furaanipitoisten maamassojen käsittelytapa. Maassa olevien kloorifenoli-, dioksiini- ja furaaniyhdisteiden hajoaminen on varmaa. Maamassoja poltettaessa käsittelykustannukset ovat kuitenkin korkeat.

Stabilointia on käytetty saha-alueiden maiden kunnostamiseen, mutta nykyisen tietämyksen mukaan ekobetonointi ei ole suositeltava eristysmenetelmä orgaanisille yhdisteille. Myös korkein hallinto-oikeus on päätöksessään todennut, ettei dioksiini- ja furaanipitoisen maa-aineksen toimittamista betonoituna yhdyskuntajätteenä kaatopaikalle sallita. Käytettäessä eristämistä kunnostusmenetelmänä haitallisten yhdisteiden leviäminen ympäristöön estetään. Saasteita ei kuitenkaan poisteta, vaan ne muodostavat edelleen potentiaalisen vaaran ympäristölle.

Veden kierrättämiseen perustuva mikrobiologinen in situ -menetelmä ei sovellu käytettäväksi Kolhossa, koska hydraulisia toimenpiteitä ei alueella ole järkevä toteuttaa ohuiden maakerrosten vuoksi. In situ -uutto sopii parhaiten humus- ja hienoainespitoisuudeltaan köyhään hiekkamaahan. Menetelmän käyttö edellyttää, että maaperä on riittävän homogeeninen ja läpäisevä. Kolhossa saastuneimpien alueiden puru, humus ja savikerrosten puhdistamiseen menetelmä ei sovellu.

Dioksiini- ja furaanipitoisen maan puhdistaminen käyttäen ylikriittistä hiilidioksidiuuttoa on eräs tulevaisuuden puhdistusmenetelmistä. Suomessa Rauma EcoPlanning Oy:n kehittämällä menetelmällä ei kuitenkaan vielä päästä riittävän alhaisiin jäännöspitoisuuksiin, eikä käytettävissä oleva laitteisto sovellu suuressa mittakaavassa tapahtuvaan puhdistukseen.

Eräs ratkaisu dioksiini- ja furaanipitoisten maiden käsittelyyn olisi perustaa niille oma valvottu erikoiskaatopaikka, missä maamassat voisivat odottaa tulevaisuudessa kehittyvien menetelmien käyttöönottoa.

## LÄHDELUETTELO

Anderson, T. ym. 1993. Bioremediation in the Rhizosphere. Environ. Sci. Technol. 27, 13, s. 2630-2636.

Apajalahti, J. 1987. Chlorophenol metabolism of a polychlorophenol degrader, Rhodococcus chlorophenolicus sp.nov. Väitöskirja. HY, Yleisenmikrobiologian osasto. Helsinki. 43 s.

Her Majesty's Stationery Office. 1989. Dioxins in the environment. Report of an Interdepartmental Working Group on polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). Department of the environment central directorate of environmental protection, Pollution Paper No. 27. London. 102 s.

di Domenico, A., Cerlesi, S. & Ratti, S. 1990. A two-exponential model to describe the vanishing trend of 2,3,7,8-TCDD in the soil at Seveso, Northern Italy. Chemosphere 20, 10-12, s. 1559- 1566.

Dougherty, E., McPeters, A., Overcash, M. & Carbonell, R. 1993. Theoretical Analysis of a method for in Situ Decontamination of Soil Containing 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Environ Sci. Technol. 27, 3, s. 505-514.

Erickson, L. ym. 1994. Using Vegetation to Enhance in situ Bioremediation. Environmental Progress 13, 4, s. 226-230.

Ettala, M. & Koskela, J. 1992. Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihillisuodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä. Vesi- ja Ympäristöhallinnon julkaisuja - sarja A Nro. 116. Helsinki. 45 s.

Griffith, R. 1994. Contaminated land and groundwater the European picture. European environmental review. The New York Law Publishing Company, Clifford Chance. 12 s.

Hagenmaier, H., She, J. & Lidig, C. 1992. Persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in Southwest Germany. Chemosphere 25, 7-10, s. 1449-1456.

Hallikainen, A., Mustaniemi, A. & Vartiainen, T. 1994. Ympäristömyrkköjen saantiseuranta Elintarvikevirastossa. Ympäristö ja Terveys 7-8, s. 36-43.

Hilarides, R. ym. 1994a. Radiolytic Degradation of Dioxin on Soil: Optimal Conditions and Economic Considerations. Environmental Progress 13, 4, s. 263-267.

Hilarides, R. ym. 1994b. Radiolytic Degradation of 2,3,7,8-TCDD in Artificially Contaminated Soils. Environ. Sci. Technol. 28, s. 2249-2258.

Holopainen, K. 1993. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit: lähteet, käyttäytyminen, myrkyllisyys, hävittäminen ja analytiikka. SAMASE-projekti, Vesi- ja Ympäristöhallinnon monistesarja Nro. 530. Helsinki. 76 s.



- Holroyd, M. & Caunt, P. 1994. Fungal Processing: a Second Generation Biological Treatment for the Degradation of Recalcitrant Organics in soil. Land Contamination & Reclamation 2, 4, s. 183-188.
- Holroyd, M., Caunt, P., Pohjala, J. & Eloranta, I. 1994. Kloorifenolien hajotus sienimenetelmän avulla. Kemia-Kemi 21, 8, s. 708-710.
- Hynninen, P. 1988. Sahojen ympäristönsuojeluopas. Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto & Suomen Sahanomistajayhdistys. Helsinki. 67 s.
- Häggblom, M. & Salkinoja-Salonen, M. 1993. Ympäristömyrkkyjen hajotus mikrobien avulla. Kemia-Kemi 20, s. 186-191.
- Häggblom, M. & Valo, R. 1995. Bioremediation of chlorophenol wastes. In: Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals. Wiley-Liss, s. 381-425.
- Hämäläinen, M. 1994. Rauma Ecoplanning tutkii maata Eureka-projektina. Tekniikka & Talous 22.9.1994, s. 32.
- Jeltsch, U. 1990. Saastuneiden maa-alueiden kunnostus. Vesi- ja Ympäristöhallinnon julkaisuja - sarja A Nro. 44. Helsinki. 178 s.
- Jørgensen, K. 1995. SYKE, Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos, Hakuninmaantie 4-6. Haastattelu 1995-07-04. Helsinki.
- Järvinen, K. & Puhakka, J. 1995. Kloorifenolien saastuttaman pohjaveden mikrobiologinen puhdistus. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 6 s.
- Kalevi, K. 1995. Kloorifenolien laboratorioanalytiikka. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 6 s.
- Keppo, M. 1995. Kloorifenolin, dioksiinin, PCB:n ja kreosootin saastuttaman maan stabilointi. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 15 s.
- Kitunen, V. 1990. The use and formation of CPs, PCPPs and PCDDs/PCDFs in mechanical and chemical wood processing industries. Väitöskirja, HY, Yleisenmikrobiologian osasto. Helsinki. 50 s.
- Kitunen, V. & Salkinoja-Salonen, M. 1990. Soil contamination at abandoned sawmill areas. Chemosphere 20, 10-12, s. 1671-1677.
- Kitunen, V., Valo, R. & Salkinoja-Salonen, M. 1985. Analysis of Chlorinated Phenols, Phenoxyphenols and dibenzofurans Around Wood Preserving Facilities. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 20, s. 13-28.
- Kitunen, V., Valo, R. & Salkinoja-Salonen, M. 1987. Contamination of Soil around Wood-Preserving Facilities by Polychlorinated Aromatic Compounds. Environmental Science & Technology 21, 1, s. 96-100.



- Koistinen, J. 1993. Persistent polychloroaromatic compounds in the environment: structure-specific analyses. Väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos. Jyväskylä. 50 s.
- Kovacs, T., Martel, P., Voss, R., Wrist, P. & Willes, R. 1991. Aquatic toxicity equivalency factors for chlorinated phenolic compounds present in pulp mill effluents. Paprican, Miscellaneous reports. 199 s.
- Lampi, P., Vartiainen, T., Tuomisto, J. & Hesso, A. 1990. Population exposure to chlorophenols, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Chemosphere 20, 6, s. 625-634.
- Lappalainen, J. 1995. Kompostoinnilla eroon vanhojen sahojen kloorifenoleista. Metsä-Serla tiedotuslehti henkilöstölle 1, s. 22-24.
- Mattila, P. 1995. Saastunut maa vaarattomaksi ja hyötykäyttöön Lahdessa. Me rakentajat, Lohja Rudus Oy Ab ympäristötekniikan asiakaslehti 1, s. 10-11.
- Mikkola, M. & Viitasari, S. 1995. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden kunnostuksen nykytila. VYH-monistesarja Nro 636. Helsinki. 63 s.
- Norrmén P. H. 1993, Mäntän tehdas 1868-1926, G. A. Serlachius osakeyhtiön muistojulkaisu. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä. 207 s.
- Nyer, E. 1993. Practical techniques for groundwater and soil remediation. Michigan, Lewis Publishers. 199 s.
- Ojala, M. 1994. Kloorifenolien määrittäminen maanäytteestä. Kloorifenolien analysointi maasta, Esitelmä, VYH, Helsinki. 20 s.
- Paatero, J. 1992. Saastuneiden maa-alueiden kunnostaminen stabiloimalla. Ympäristö ja terveys 2-3, s. 84-88.
- Paatero, J., Lehtokari, M. & Kemppainen, E. 1984. Kompostointi. WSOY, Juva. 269 s.
- Palm, H. 1993. Kloorifenolit ja niiden metaboliitit saha-alueiden ympäristön maaperässä ja lieroissa. Lisenssiaattityö. Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos. Jyväskylä. 46 s.
- Parvinen, L. 1995. Ylikriittinen uutto kloorifenolien ja dioksiinien poistajana maaperästä. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 6 s.
- Puolanne, J. 1992. Saastuneet maa-alueet Suomessa. Ympäristö ja terveys 2-3, s. 84-88.
- Puolanne, J., Pyy, O. & Jeltsch, U. 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa, Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti: loppuraportti. Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojeluosasto, Muistio 5/1994. Helsinki. 218 s.

Saastamoinen, T. 1992. *Rhodococcus chlorophenolicus* PCP-I -uusi vaihtoehto saastuneen maan puhdistamiseen. Ympäristö ja terveys 2-3, s. 84-88.

Salkinoja-Salonen, M. 1992. Cleaning up organic halogen contaminants from soil environment. The 2nd international summer school: Environmental biology and chemistry, Esitelmä, Jyväskylä. 11 s.

Salkinoja-Salonen, M. 1993. Saastuneiden maiden vaikutukset ja niiden saneerausvaihtoehdot. Luentomoniste. HY, Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos. 15 s.

Salonen, S. 1995. Kloorifenoleilla ja dioksiineilla saastuneen maan terminen käsittely. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 6 s.

Seppänen, A. 1992. Saastuneiden maa-alueiden kunnostaminen. Ympäristö ja Terveys 2-3, s. 89-93.

Setälä, A. & Assmuth, T. 1990. Kemikaalien käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat fysikaaliset ja mikrobiologiset tekijät. Vesi- ja Ympäristöhallituksen monistesarja Nro 273, Helsinki. 69 s.

Stentiford, E. & Zane, B. 1995. Measuring and Controlling Moisture in Composting Systems. First International Symposium: "Biological Waste Management - A Wasted Chance?", Esitelmä, Hampuri. 9 s.

Stringer, R. & Johnston, P. 1993. Land Contamination by Chlorinated Dioxins and Furans: a Brief Overview of Causes, Effects and Solutions. Land Contamination & Reclamation 1, 3, s. 129-134.

Suortti, A-M. 1992. Ylikriittinen nesteuutto - uusi orgaanisten yhdisteiden esikäsitteilymenetelmä. Tiedonvirta 1, s. 8-9.

Tuomisto, J. & Vartiainen, T. 1994. Dioksiinien kertyminen ravinnosta ihmisen rasvakudokseen: taustaa riskiarvioinnille. Ympäristö ja Terveys 7-8, s. 44-48.

Valo, R. 1990. Occurrence and metabolism of chlorophenolic wood preservative in the environment. Väitöskirja. HY, Yleisenmikrobiologian osasto. Helsinki, 56 s.

Valo, R. 1992. Saastuneiden maiden kunnostus biotekniikalla. Ympäristö ja Terveys 2-3, s. 139-143.

Valo, R. 1995. Kloorifenolien poistaminen bakteerikompostoinnin avulla. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 8 s.

Valo, R., Kitunen, V., Salkinoja-Salonen, M. & Räisänen, S. 1984. Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two Finnish sawmills. Chemosphere 13, 8, s. 835-844.

Valo, R. & Salkinoja-Salonen, M. 1988. Biotekniikan sovellukset ympäristöhuollossa. Kemia-Kemi 15, s. 255-258.

Vartiainen, T. 1995a. Ky-5:n koostumus ja epäpuhtaudet. Dioksiinien terveysvaikutukset ja ympäristökäyttäytyminen. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 6 s.

Vartiainen, T. 1995b. Ympäristömyrkyt Itämeren kaloissa, Meren suojelu on ihmisenkin parhaaksi. Aquaritus, Vesiensuojeluyhdistysten tiedotuslehti 1, s. 34-35.

Vartiainen, T., Lampi, P., Tolonen, K. & Tuomisto, J. 1995. Polychlorodibenzo-p-dioxin and polychlorodibenzofuran concentrations in lake sediments and fish after a ground water pollution with chlorophenols. Chemosphere 30, 8, s. 1439-1451.

Wuthe, J. ym. 1992. Dioxin and furan (PCDD/PCDF) levels in human blood and human milk of people living in a PCDD/PCDF contaminated area. Chemosphere 25, 7-10, s. 1135-1140.

Ylä-Mononen, L. 1995. Kloorifenolien ympäristövaikutusten arvioinnissa tarvittavat tiedot. Kloorifenolien saastuttamien saha-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen, Esitelmä, SYKE, Tampere. 9 s.

Öberg, L. & Rappe, C. 1992. Biochemical Formation of PCDD/Fs from Chlorophenols. Chemosphere 25, 1-2, s. 49-52.